

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

KATEDRA MATERIÁLU



DISERTAČNÍ PRÁCE

**Uhlíkovo-polymerní nanokompozit na bázi
nanovláken vyrobených metodou Nanospider**

**Carbon-polymer nanocomposite based on polymer
nanofibers produced by Nanospider method**

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

STUDIJNÍ PROGRAM: P 2301 STROJNÍ INŽENÝRSTVÍ

STUDIJNÍ OBOR: 3911V011 MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

VEDOUCÍ DISERTAČNÍ PRÁCE:

prof. Ing. Petr Louda, CSc.

dr hab. inž. Piotr Niedzielski prof. PŁ

Rozsah práce

Počet stran: 114

Počet obrázků: 84

Počet tabulek: 7

Poděkování

Rád bych poděkoval svým školitelům, prof. Ing. Petrovi Loudovi, CSc. a dr hab. Piotrowi Niedzielskjemu za odbornou pomoc, cenné rady, připomínky a vedení během doktorandského studia.

Dále bych rád poděkoval prof. dr hab. Stanisławowi Miturze za volný čas a za řadu cenných rad.

Touto cestou bych velmi rád poděkoval Doc. Ing. Lence Martinové, CSc. a Ing. Daniele Lubasové PhD. za cenné připomínky a pomoc v praktické části práce při výrobě polymerních nanovláken.

Touto cestou bych rád poděkoval také své rodině za podporu a přátelům za povzbuzení a mnoho cenných rad.

Disertační práce byla realizovaná v rámci mezinárodní dohody uzavřené mezi Technickou univerzitou v Liberci a Politechniką Łódź v Polsku.

Čestné prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL, v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací.

V Liberci dne

Podpis:.....

Anotace

Cílem disertační práce bylo vytvoření uhlíkovo-polymerního nanokompozitu na bázi polymerních nanovláken pro medicínské aplikace. Pro dosažení cíle práce bylo navrženo, sestaveno a zprovozněno stanoviště k vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD. Nanovláknenná vrstva ze dvou typů polymerů chitosan/PEO byla vyrobena procesem elektrostatického zvlákňování za pomoci technologie Nanospider.

Pro získání informací týkajících se vlivu metanové plazmy na vlastnosti vytvořené nanovláknenné vrstvy chitosan/PEO byla experimentální část práce zaměřena na zkoumání: optických vlastností, stavu povrchu nanovláken za pomoci SEM, smáčivosti, chemického složení pomocí XPS, antibakteriálních vlastností.

Klíčová slova

plazmové úpravy, uhlíkové vrstvy, elektrostatické zvlákňování, polymerní nanovláknena, smáčivost povrchu, rastrovací elektronová mikroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, antibakteriální vlastnosti.

Annotation

The aim of this study was to create a carbon-polymer nanocomposite based on polymer nanofibers for medical applications. In order to achieve the goals of work, the equipment for deposition of carbon coatings by RF PACVD method has been designed and launched. Chitosan/PEO fabrics have been prepared by modified electrospinning method called Nanospider.

To obtain information concerning the influence of methane plasma on the properties of Chitosan/PEO nanofibers in experimental part of the work the following studies were carried out: optical properties of nanofibers, surface morphology by SEM, wettability by contact angle method, chemical composition by XPS and antibacterial properties.

Keywords

plasma modifications, carbon coatings, electrospinning, polymer nanofibers, wettability, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, antibacterial properties.

OBSAH

ÚVOD	9
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1. Vytváření polymerních nanovláken	11
1.1 Metody vytváření	11
1.2 Přehled parametrů vytváření polymerních nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování	26
1.2.1 Elektrostatické zvlákňování čistého chitosanu	26
1.2.2 Elektrostatické zvlákňování z roztoku chitosanu a syntetických polymerů	31
2. Alotropické modifikace a jiné formy uhlíku	37
2.1 Alotropické modifikace uhlíku	38
2.1.1 Diamant	38
2.1.2 Grafit	38
2.1.3 Karbin	39
2.2 Další vybrané formy uhlíku	40
2.2.1 Grafen	40
2.2.2 Fullereny	40
2.2.3 Uhlíkové nanotrubičky	41
2.2.4 Uhlíkové vrstvy	42
3. Plazmové modifikace polymerních nanovláken	44
4. Příklady aplikací polymerních nanovlákných vrstev	55
4.1 Regenerace kostní tkáně	55
4.2 Regenerace tkáně chrupavky	56
4.3 Regenerace kožní tkáně	56
4.4 Kardiologické aplikace	56
4.5 Filtrační aplikace	57
4.6 Sensory na bázi polymerních nanovláken	59
II. CÍL A TEZE PRÁCE	60
III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	62
5.1 Stanoviště pro vytváření uhlíkových vrstev	62
5.1.1 Vakuová komora	63
5.1.2 Soustava zdroje energie o radiové frekvenci	66
5.1.3 Vakuová soustava	67

5.1.4 Soustava pro dávkování plynu	67
5.2 Stanoviště pro vytvoření polymerních nanovláken metodou Nanospider	69
5.3 Příprava roztoku chitosan/PEO	72
5.4 Tepelné zpracování nanovlákněné vrstvy	73
5.5 Volba parametrů depozice uhlíkových vrstev na povrchu nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO	73
5.6 Použité analýzy	74
5.6.1 Zkoumání optických vlastností nanovlákněné vrstvy	74
5.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie SEM	74
5.6.3 Zkoumání smáčivosti nanovlákněné vrstvy	75
5.6.4 Rentgová fotoelektronová spektroskopie XPS	76
5.6.5 Testování přežití bakterie Escherichia coli po kontaktu s nanovlákněnou vrstvou chitosan/PEO	78
IV. VÝSLEDKY	79
6.1 Příprava roztoku chitosan/PEO	79
6.2 Výroba nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO	79
6.3 Tepelné zpracování nanovlákněné vrstvy	79
6.4 Výsledky zkoumání optických vlastností nanovlákněné vrstvy	79
6.5 Výsledky zkoumání pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu	83
6.6 Výsledky zkoumání smáčivosti	88
6.7 Výsledky zkoumání pomocí spektroskopie XPS	90
6.8 Výsledky testování přežití bakterie Escherichia coli po kontaktu s nanovlákněnou vrstvou chitosan/PEO	92
V. DISKUSE VÝSLEDKŮ	94
VI. ZÁVĚRY	97
VII. SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	98
IX. LITERATURA	104

Seznam použitých symbolů a zkratek

RF PACVD	ang. Radio Frequency Chemical Vapour Deposition
PTFE	polytetrafluoretylen
TFA	kyselina trifluoroctová
DCM	dichlormethan
AA	kyselina octová
PVA	polyvinylalkohol
HFIP	hexafluoroisopropanol
PEO	poly(ethylenoxid)
PET	polyethylentereftalát
PCL	polykaprolakton
DMSO	dimethylsulfoxid
HAp	hydroxyapatit
PANI	polyakrylonitril
PA6	polyamid
PP	polypropylen
PLGA	kopolymer kyseliny mléčné a glykolové
PGA	polyglykolid
PLLA	poly-L-mléčná kyselina
PVDF	polyvinylidenfluorid
PHBV	polyhydroxybutyrát co-hydroxyvalerát
a-C	amorfní uhlík
ta-C	tetraedrický, amorfní uhlík
a-C:H	amorfní uhlík s obsahem vodíku
ta-C:H	tetraedrický, amorfní, uhlík s obsahem vodíku
MCD	mikrokrystalický diamant
NCD	nanokrystalický diamant
UNCD	ultrananokrystalický diamant
V _B	záporný potenciál autopolarizace
SEM	ang. Scanning Electron Microscopy
XPS	ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy
TEM	ang. Transmission Electron Microscopy
AFM	ang. Atomic Force Microscopy

ÚVOD

Polymerní nanovlákná vyráběná metodou elektrostatického zvlákňování se charakterizují specifickými vlastnostmi. Je to neobvyklý pórovitý materiál, v tomto případě póry nazýváme prostory mezi vlákny. Elektrostatické zvlákňování umožňuje vytváření polymerních vláken, kde se průměr mění od několika desítek nanometrů do několika mikrometrů. Polymerní nanovláknenné vrstvy se charakterizují velkou plochou při malém objemu, jsou propustné pro plyny [1]. Tyto vlastnosti polymerních nanovláken umožňují široké využití v mnoha aplikacích. Nanovláknenný materiál se využívá například při výrobě senzorů (termických, piezoelektrických, chemických), elektronických a fotovoltaiických zařízení, filtrů (plynů a kapalin), ochranného oblečení, kompozitních materiálů [2]. Polymerní nanovlákná se také používají v biomedicíně například jako nosiče v tkáňovém inženýrství [3].

Zejména při aplikaci tohoto materiálu v oblasti biomedicíny, je velký význam kladen na možnosti jeho modifikace, s cílem poskytnout mu nejlepší vlastnosti pro medicínské použití. V současné době jsou plazmové techniky široce využívány pro povrchové úpravy polymerních materiálů. Použití těchto metod umožňuje měnit povrchové vlastnosti bez změny vnitřních vlastností. Tyto plazmové techniky ovlivňují polymerní materiál do hloubky několika nanometrů [4].

Při použití této techniky dochází k mnoha procesům, které působí na polymer. Mezi nejdůležitější procesy patří odstranění nečistot z povrchu polymeru, leptání a chemické reakce na hranicích mezi plazmou a polymerem. Tyto procesy lze řídit pomocí výběru určitých pracovních plynů a parametrů plazmové modifikace, což umožňuje získat požadovanou morfologii povrchu, chemickou strukturu nebo smáčivost polymeru [5].

Často používanou metodou plazmové modifikace polymerních materiálů je jejich povlakování pomocí uhlíkových vrstev. Uhlíkové vrstvy jsou charakterizovány především vysokou chemickou odolností a biokompatibilitou, což umožňuje jejich použití v biomedicínských aplikacích [6-11]. Tyto vrstvy nanesené na povrch polymerních materiálů plní funkce ochranného povlaku. Chrání polymer před kolonizací bakteriemi, což zabraňuje vzniku biofilmu na jeho povrchu. Uhlíkové vrstvy odolávají působení chemického prostředí. Tyto vlastnosti uhlíkových vrstev se využívají na katetry, polymerní trubky při umělé výživě, kontaktní čočky a umělé srdeční chlopně [12-14]. Rovněž v případě umělých žil a srdečních chlopní uhlíkové vrstvy zabraňují vzniku krevních sraženin na povrchu polymerních implantátů [15]. Tyto vrstvy podporují také růst buněk, například fibroblastů [16].

Výzkum v oblasti plazmové modifikace polymerních nanovláken poukazuje na jejich možné využití v biomedicínských aplikacích, zejména v oblasti tkáňového inženýrství. V odborné literatuře lze najít články, které popisují použití různých druhů plazmy k modifikaci polymerních materiálů. Ve většině případů byla plazma vybuzena v kyslíku, amoniaku nebo argonu. Výsledky biologického zkoumání ukazují lepší růst buněk fibroblastů, osteoblastů a hladkých svalových buněk na povrchu polymerních nanovláken modifikovaných pomocí plazmy [17-21].

V odborné literatuře není mnoho publikací, které se zabývají modifikací polymerních nanovláken pomocí uhlíkovo-vodíkového plazmatu.

Specifické vlastnosti uhlíkových vrstev a polymerních nanovláken motivovaly autora prezentované práce pokusit se modifikovat tento druh materiálu v metanové plazmě při použití metody RF PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition).

Práce se skládá ze dvou částí: přehled odborné literatury a získané výsledky zakončené diskuzí.

V přehledu literatury byly ukázány metody vytváření polymerních nanovláken, a také vliv nejdůležitějších parametrů elektrostatického zvlákňování na jejich vlastnosti. V této části je dále popsána alotropie uhlíku a jeho jiné druhy.

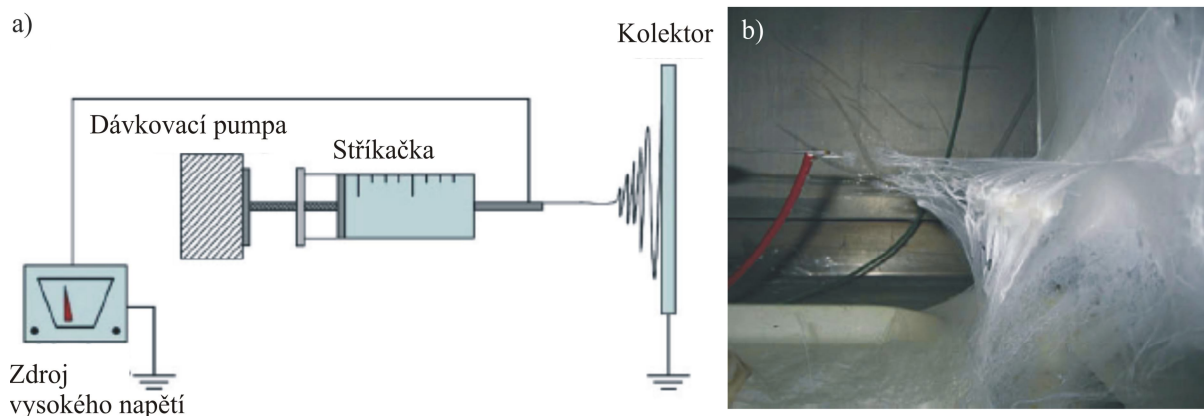
V praktické části je uveden popis naprojektovaného a vytvořeného stanoviště RF PACVD, kde je poukázáno na jeho nejdůležitější složky. V této části se dále nachází výsledky zkoumání, které popisují fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti polymerních nanovláken modifikovaných metanovou plazmou při různých podmínkách procesů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. Vytváření polymerních nanovláken

1.1 Metody vytváření

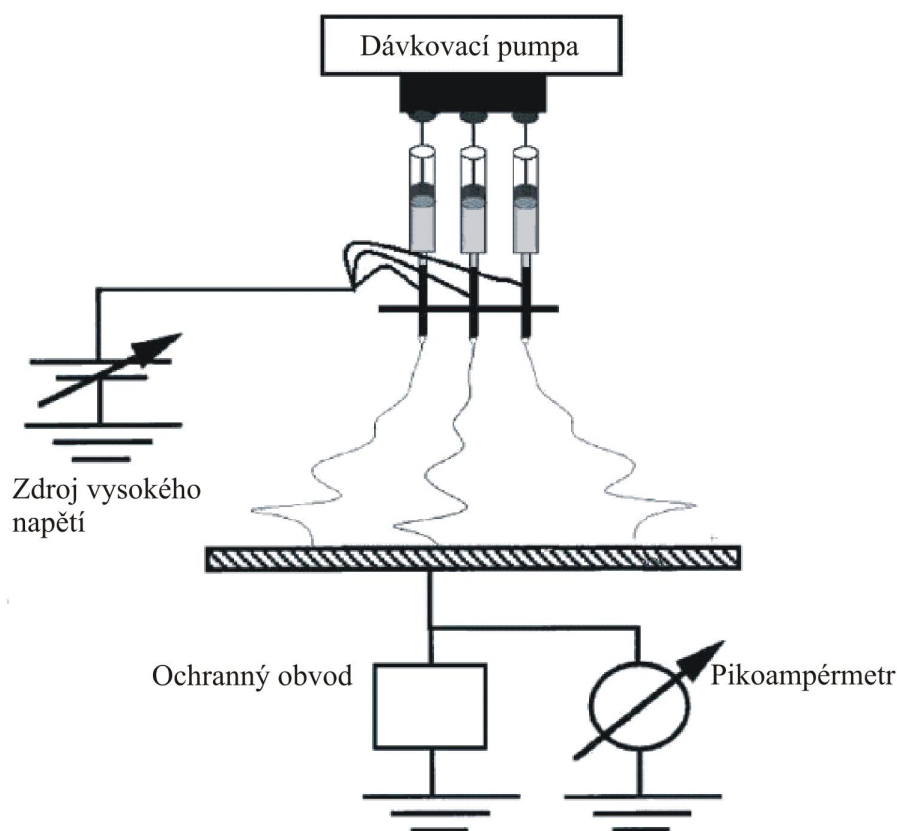
Elektrostatické zvlákňování je v současné době nejefektivnější metodou vytváření polymerních nanovláken, přičemž vznik této technologie je datován do počátku 20. století [22]. Tato metoda je založena na použití elektrického pole s velmi vysokým napětí (5-55 kV), které vzniká mezi dvěma elektrodami. Jednou z nich je tryska spojená s dávkovacím systémem (na Obr.1 pumpa-stříkačka), který umožňuje kontrolované dávkování polymeru. Na konci trysky vzniká kapka polymeru a vlivem elektrického napětí se promění v kužel (tzv. Taylorův kužel). V momentě, kdy síla elektrického pole dosáhne větší hodnoty, než je síla povrchového napětí kapky, vznikne kapalný proud polymeru směřující od špičky trysky na sběrnou elektrodu. Působením elektrického pole vzniká rotační pohyb proudu, jehož výsledkem je jeho roztáhnutí. Současně probíhá odpařování rozpouštědla a vzniká tenké polymerní vlákno. Procesy odpařování a roztahování zmenšují jeho průměr. Ve výsledku na sběrné elektrodě vzniká vlákno o průměru od několika desítek nanometrů do mikrometru. Schéma stanoviště elektrostatického zvlákňování je ukázáno na Obr. 1a.



Obr. 1. Elektrostatické zvlákňování: a) schéma stanoviště, b) průběh procesu [23].

Jedním z důležitých faktorů určujících možnost aplikace polymerních nanovláken je výkon výrobního procesu. Použití jedné trysky má smysl jen v případě vytvoření polymerních nanovláken pro laboratorní testování. Malý výkon výrobního procesu tohoto systému vyplývá z malého průtoku roztoku polymeru přes zvlákňující soustavu, který se většinou pohybuje v rozmezí 1 – 5 ml/h [24]. Pro průmyslové aplikace je nutné zajistit větší výkon výrobního procesu. V odborné literatuře je možné najít publikace zabývající se touto problematikou, které v hlavní míře popisují různé druhy modifikace elektrostatického zvlákňování.

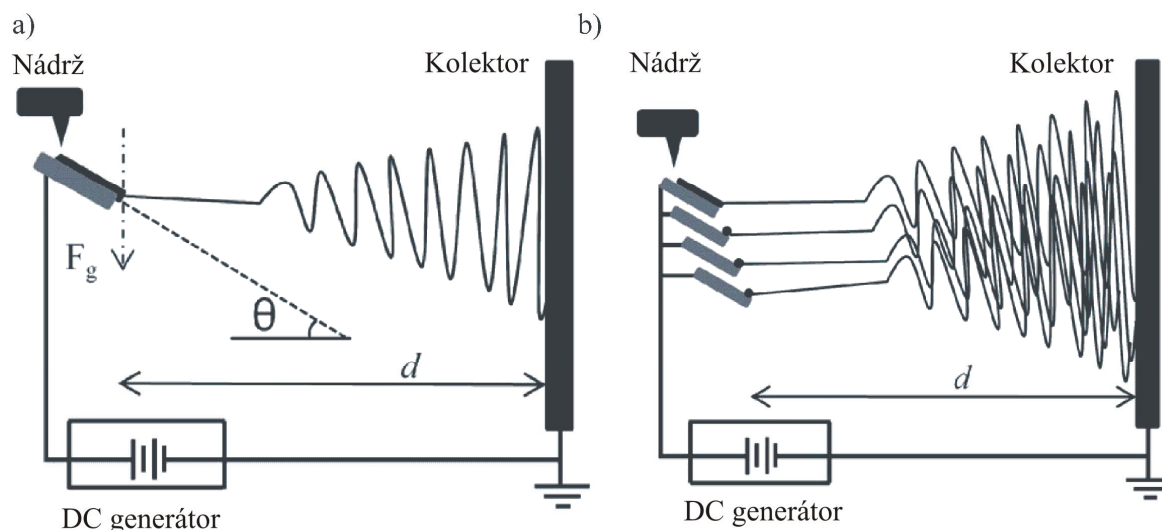
První a nejjednodušší modifikace elektrostatického zvlákňování vychází z použití více zvlákňujících trysek. Schéma zařízení je zobrazeno na Obr. 2 [25].



Obr. 2 Schéma stanoviště elektrostatického zvlákňování soustavou trysek [25].

Hlavní nevýhodou systémů využívajících více trysek je místní narušení elektrického pole na konci zvlákňující trysky. Vyplývá to z faktu, že v soustavě zapojené tímto způsobem je každá tryska zvlášť napojena na zdroj vysokého napětí, což má za následek vznik elektrického pole na konci každé trysky a tato pole se navzájem narušují. V důsledku tohoto narušování dochází ke vzniku neheterogenních vláken. Taková soustava vyžaduje použití vyšších napětí na začátku elektrostatického zvlákňování. Systémy soustavy trysek se vyznačují komplikovanou konstrukcí a možností uzavření trysky polymerem. [25].

V práci [26] je prezentována soustava elektrostatického zvlákňování polymerních vláken, ve které byly tradiční trysky nahrazeny hliníkovými deskami (Obr. 3).



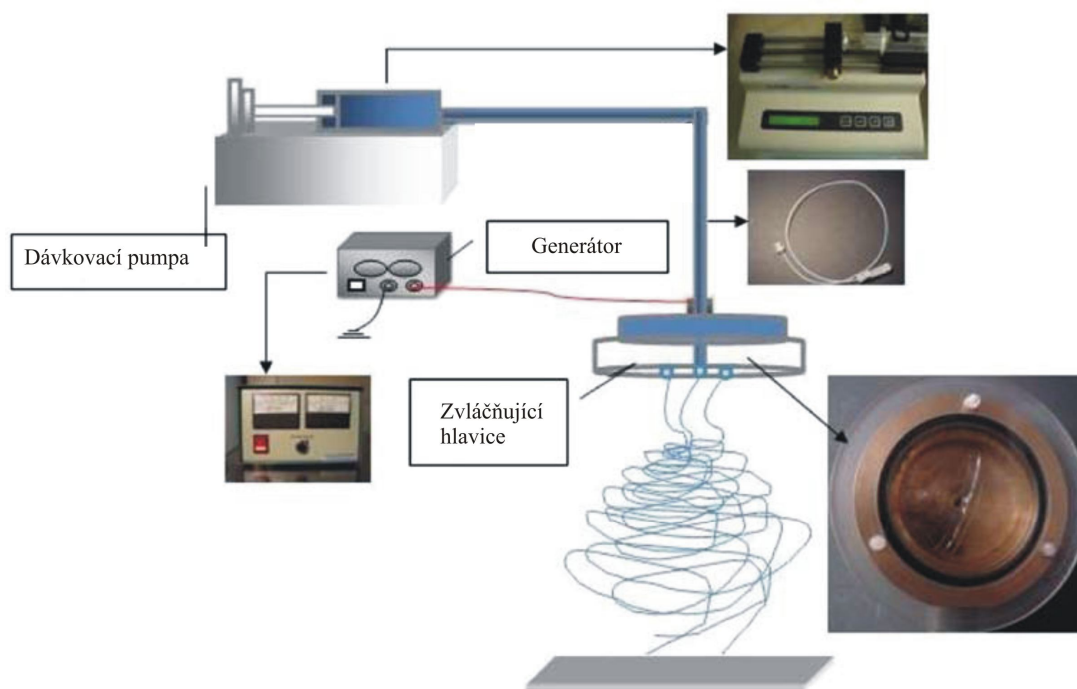
Obr. 3 Schéma soustavy se zvlákňujícími deskami: a) s jednou deskou, b) se čtyřmi deskami [26].

Soustava k elektrostatickému zvlákňování polymerních nanovláken zobrazena na Obr. 3 se zásadně liší od systému s jednou tryskou. Tato soustava je vybavena pumpou, která v klasickém zařízení dodává roztok polymeru do trysky. V modifikovaném zařízení je roztok polymeru přidáván samovolným stékáním na desku (gravitační způsob). Nádrž roztoku polymeru je vybavena pipetou, pomocí které se reguluje množství protékajícího polymeru. Množství roztoku na desce je závislé na několika faktorech: Průměr pipety, úhel sklonu desky, množství roztoku v nádrži [26].

Soustava může být vybavena jednou nebo několika deskami. V průběhu elektrostatického zvlákňování kapka roztoku stéká po desce k její hraně, kde vzniká proces elektrostatického zvlákňování. V případě, kdy je soustava vybavena několika destičkami, roztok stéká z jedné desky na druhou.

Autoři článku [26] provedli testy elektrostatického zvlákňování při různých konfiguracích soustavy (Obr. 3) a také testy elektrostatického zvlákňování s použitím klasické soustavy s jednou jehlou. Analýza výsledků provedených zkoušek ukázala, že rozložení lokálního elektrického pole v okolí hrany dolní desky (v soustavě s více deskami) je téměř stejné, jako rozložení lokálního elektrického pole v okolí klasické trysky. Při stejných podmínkách byl proces zvlákňování s použitím jedné desky charakterizován pětinasobnou produktivitou ve srovnání s tradičním procesem s jednou tryskou.

Kolektiv vědců pod vedením Zhou [27] předložil návrh řešení, v kterém byla soustava trysek nahrazena jednou zvlákňující hlavicí. Hlavice a schéma zařízení je zobrazeno na Obr. 4.



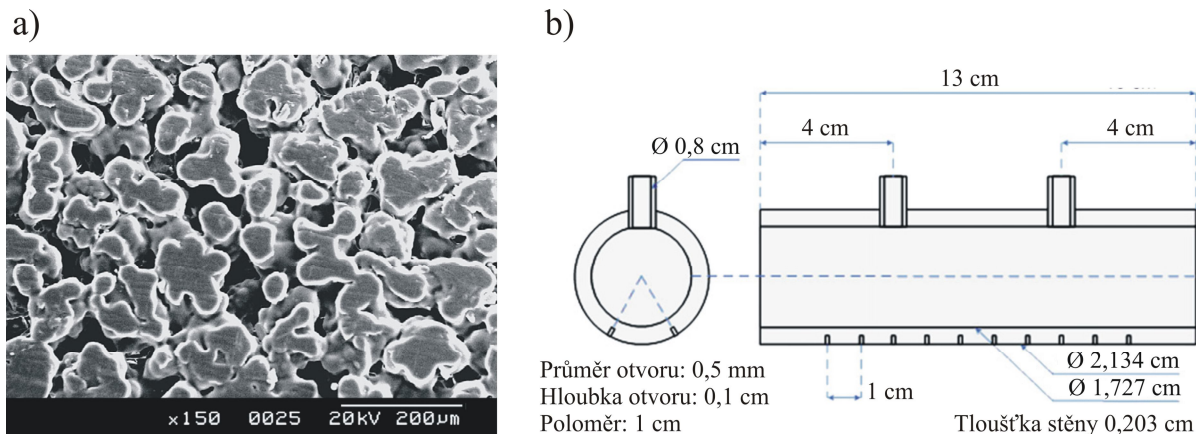
Obr. 4 Schéma soustavy zařízení se zvláčňující hlavici [27].

Inovace zařízení vyplývá nejen z použití zvláčňující hlavice, ale i z její sofistikované konstrukce. Tato hlavice se skládá ze dvou základních částí. První z nich je ocelová elektroda s vnitřním válcovým zhloubením. Toto zhloubení je uzavřeno pomocí polymerní desky. (Obr. 4). Taková konstrukce elektrody plní dvě funkce, a to jako nádrž roztoku a trysky. Druhou částí hlavice je polymerní deska vytvořená z polykarbonátu. V této desce jsou vyrobeny otvory, které plní funkci trysky. Výhodou systému je jednoduchá změna množství trysek, což je realizováno přes výměnné polymerní desky s různým množstvím otvorů. V prezentované práci byla použita hlavice s třemi otvory.

Autoři článku [27] zdůrazňují, že tento typ konstrukce umožňuje vytváření polymerních vláken při vyšší produktivitě, než v případě soustavy s jednou tryskou. Vyplývá to hlavně z většího množství roztoku, které projde přes zvláčňující soustavu (průtok 6 - 9 ml/h). Rovněž soustava se zvláčňující hlavou je charakteristická jednodušší konstrukcí a menší pravděpodobností ztuhnutí polymeru v trysce.

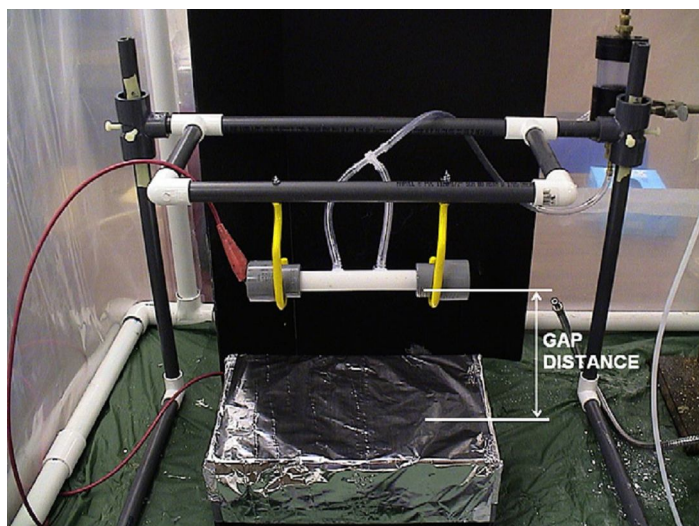
Zajímavý způsob provedení procesu elektrosvlákňování byl představen v publikaci [28], kde základním elementem zařízení je teflonová (polytetrafluoroetylen - PTFE) trubka, která plní funkci trysky. Pro elektrosvlákňování touto metodou je důležitá vnitřní struktura materiálu trubky, která se charakterizuje velmi vysokou pórovitostí. Velikost pórů ve

strukturu materiálu trubky se pohybuje v rozmezí 20 – 40 μm (Obr. 5 a). Na povrchu trubky bylo vyrobeno několik slepých otvorů a jejich rozměry a rozmístění je ukázáno na Obr. 5 b.



Obr. 5 Teflonová trubka: a) obraz SEM pórovité struktury materiálu, b) rozmístění a velikost otvorů v trubce[28].

V průběhu procesu elektrovlákňování uvnitř trubky je umístěna drátěná elektroda, která je zkonstruována takovým způsobem, že udržuje stejný elektrický potenciál v okolí každého slepého otvoru v trubce. Dráty elektrody jsou uspořádané do sítě válcového tvaru, což zajišťuje rovnoměrný rozklad elektrického náboje v celém objemu roztoku polymeru. Trubka je zavěšena na speciálně upraveném rámu, který umožňuje regulaci vzdálenosti mezi trubkou a uzemněnou elektrodou (Obr. 6).



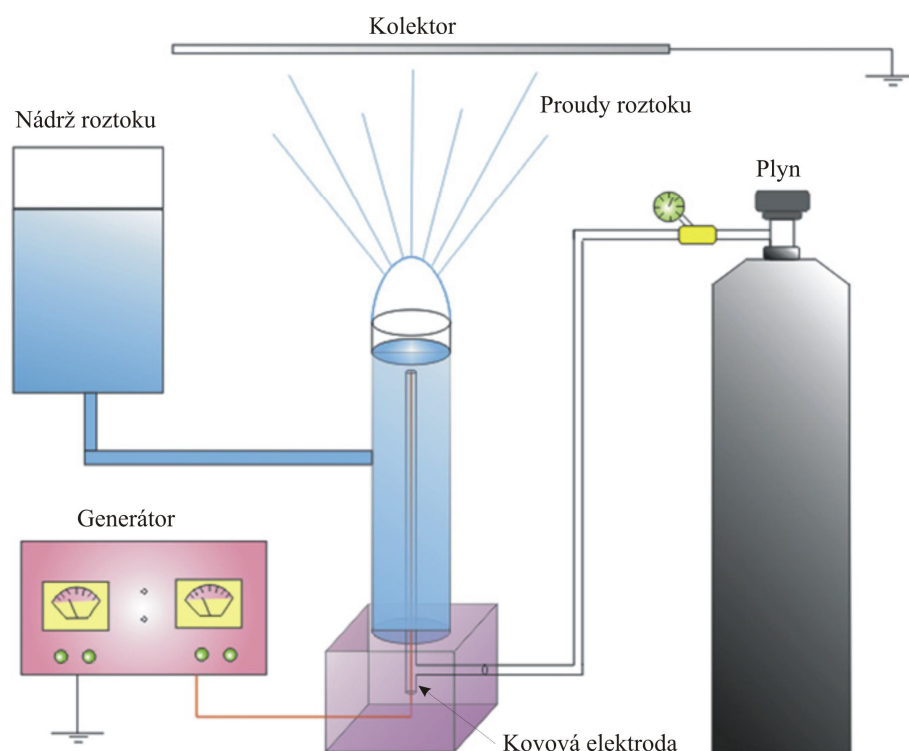
Obr. 6 Stanoviště k elektrovlákňování s polymerní trubkou plnící funkci trysky [28].

V průběhu elektrovlákňování je do teflonové trubky přiváděn vzduch pod tlakem 1,3 kPa, který vtlačuje roztok polymeru do pórovité struktury materiálu trubky. Roztok

polymeru vyplňuje póry a následně se dostává do slepých otvorů, kde vzniká proces elektrovlákňování.

V důsledku provedené analýzy autoři článku [28] dospěli k závěru, že jejich metoda se charakterizuje padesátkrát větší produktivitou, než elektrovlákňování s jednou tryskou.

Poměrně novou metodou vytváření polymerních vláken je elektrovlákňování z povrchu bublin polymeru (z ang. bubble-electrospinning). Tato metoda byla vynalezena v roce 2007 [29]. Základní myšlenka této metody je uvedena níže. Na Obr. 7 je schéma stanoviště tohoto typu elektrovlákňování.



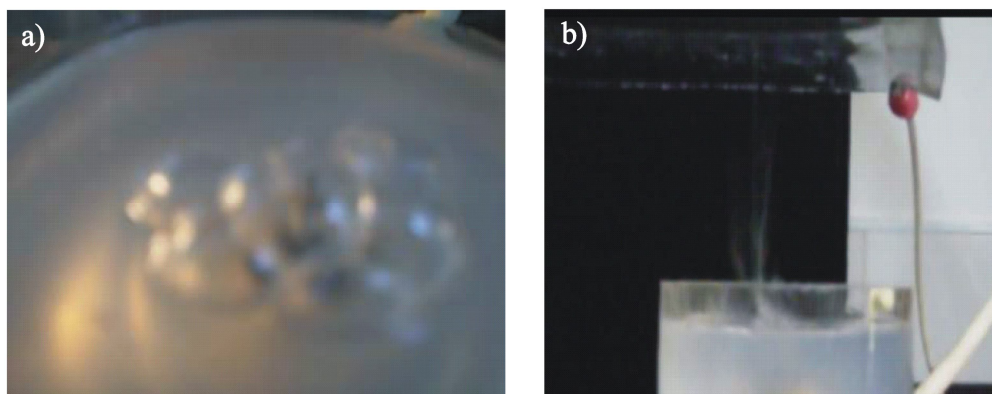
Obr. 7 Schéma stanoviště elektrovlákňování z polymerních bublin [30].

Jak vyplývá z Obr. 7, stanoviště k elektrovlákňování metodou bubble-electrospinning se skládá ze zásobníku roztoku polymeru, dále je přiváděn do nádrže ve tvaru válce. Ve válcové nádrži je umístěna elektroda ve tvaru dutého válce, která je spojena s generátorem vysokého napětí a do této elektrody je přiváděn plyn.

Proces elektrovlákňování začíná s přivedením plynu do nádrže, kde na povrchu vznikají bubliny polymerního roztoku. Zapojením generátoru vysokého napětí vznikne mezi elektrodou a kolektorem elektrické pole o vysokém napětí. Jakmile toto napětí překročí hranici povrchového napětí bublin, vznikne proces elektrovlákňování.

V prezentované práci [30] byla použita nádrž s elektrodou o malém průměru (11,5 mm), což mělo za následek vznik jediné bubliny na povrchu polymerního roztoku.

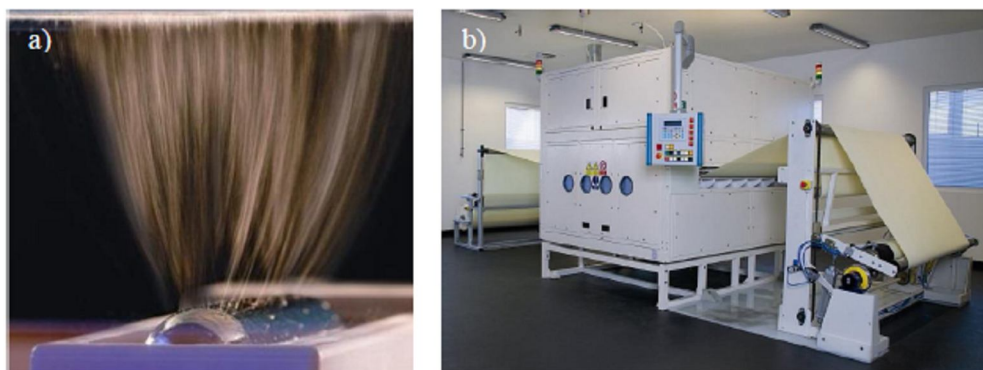
Následuje technologie využívající větší průměry elektrod v nádrži. V těchto případech vzniká na povrchu roztoku větší počet bublin, což zvyšuje produktivitu procesu. Toto řešení bylo vynalezeno vědci Yong a Ji-Huan [31]. Na Obr. 8 jsou vidět bubliny roztoku polymeru vznikající na jeho povrchu a také vlákna vytvářená z bublin [31].



Obr. 8 Proces elektrovlákňování metodou bubble-electrospinning: a) snímek bublin, b) snímek vláken [31].

Podle autorů obou článků [30, 31], elektrovlákňování metodou bubble-electrospinning umožňuje získat značně vyšší produktivitu, než je tomu v případě soustavy s jednou zvlákňující tryskou. Metoda bubble-electrospinning má jednoduchou konstrukci ve srovnání s klasickým elektrovlákňováním.

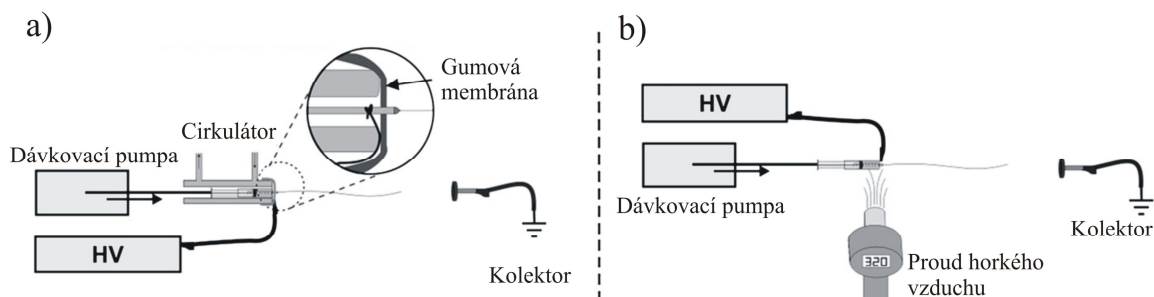
Elektrovlákňování se v současné době používá k vytváření polymerních vláken v průmyslovém měřítku. V tomto případě je velmi podstatná produktivita procesu, kterou lze získat pomocí modifikace klasické metody elektrovlákňování. Některé z těchto modifikací byly popsány výše. Další z nich je technologie Nanospider, která byla vynalezena na Katedře netkaných textilií TUL [32] a je současně používána firmou ELMARCO s.r.o.. Technologie Nanospider je založena na možnosti vytváření nanovláken z tenké vrstvy roztoku polymeru. Tato vrstva vzniká na povrchu rotujícího válce, který je částečně ponořen do roztoku polymeru. (Obr. 9).



Obr. 9 Snímky prezentující: a) soustava polymerních trysek vytvářených na povrchu válce, b) zařízení používané k vytváření polymerních nanovláken v průmyslovém měřítku [33].

Základní výhodou technologie Nanospider je velmi vysoká produktivita. Jak je vidět na Obr. 9a, dochází ke zvlákňování z celého povrchu válce. Technologie Nanospider je podrobně popsána v kapitole 5.2.

Pomocí elektrostatického zvlákňování lze také vytvářet vlákna z roztaveného polymeru. Tento proces se podstatně neliší od elektrostatického zvlákňování z roztoku polymeru. Významnou změnou je potřeba používat zdroj tepla, který ohřívá polymerní prášek k bodu tání. V závislosti na druhu polymeru (rozhodujícím faktorem je teplota tání) se používají různé systémy vytápění, jejichž schémata jsou ukázána na Obr. 10.

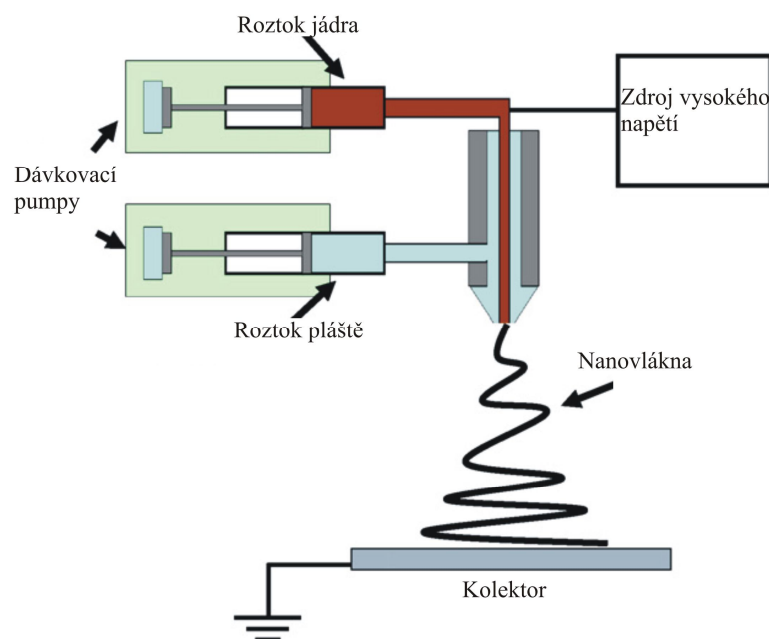


Obr. 10 Schémata topných systémů používaných při elektrostatickém zvlákňování roztavených polymerů: a) topení s použitím cirkulace tepla pro polymer s teplotou tání 90°C , b) topení s použitím horkého proudu vzduchu pro polymer s teplotou tání 320°C [34].

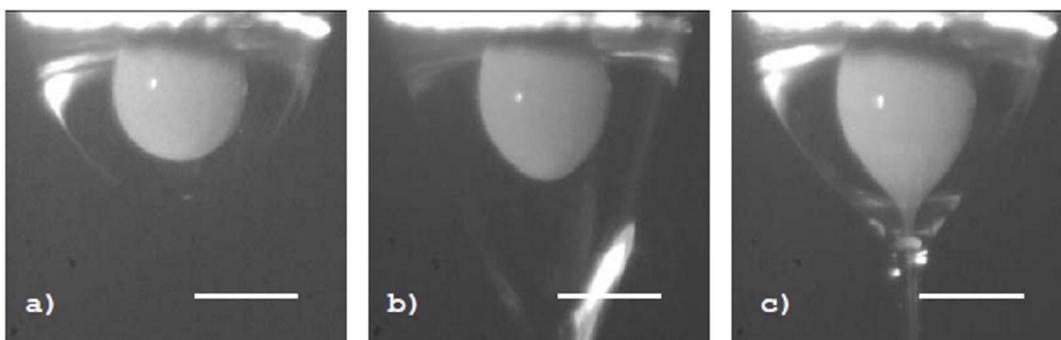
Speciálním typem elektrostatického zvlákňování je tzv. metoda koaxiálního zvlákňování (z ang. coaxial electrospinning). Charakteristickým rysem této metody je možnost vytváření vláken, které obsahují jádro (z ang. core) a plášť (z ang. shell), proto jejich anglický název zní core/shell, tj. vlákna typu jádro/plášť. Schéma stanoviště koaxiálního elektrostatického zvlákňování je ukázáno na Obr. 11 [35].

Koaxiální elektrostatické zvlákňování se významně neliší od klasické technologie elektrostatického zvlákňování, kde zvlákňování roztoků polymerů probíhá v elektrickém poli,

které je vzbuzené v prostoru mezi elektrodami. V metodě koaxiálního elektrostatického zvlákňování se používá speciální zvlákňující hlavice, která je vybavena dvěma koaxiálně uspořádanými kapilárami. V procesu koaxiálního elektrostatického zvlákňování je vnitřní kapilára naplněna roztokem polymeru, který tvoří jádro vlákna. Vnější kapilára je naplněna roztokem polymeru, ze kterého vzniká plášť vlákna. Stejně jako je tomu v případě běžného elektrostatického zvlákňování, u koaxiálního elektrostatického zvlákňování vzniká u ústí trysky polymerní kapka složená z obou přiváděných roztoků. Tato kapka se vlivem elektrického napětí promění v kužel a dochází k vypuzení elektricky nabitého proudu polymerních roztoků. Procesy koaxiálního elektrostatického zvlákňování jsou znázorněny na Obr. 12.



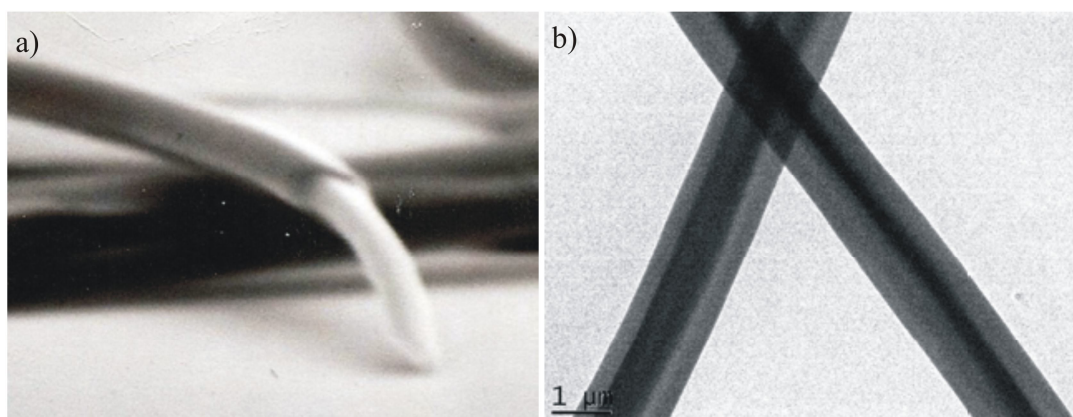
Obr. 11 Schéma stanoviště koaxiálního elektrostatického zvlákňování [35].



Obr. 12 Snímky prezentující vznik: a) polymerní kapky složené z obou roztoků, b) Taylorova kužele, c) proudu polymerních roztoků [36].

Metoda koaxiálního elektrostatického zvlákňování umožňuje vyrábět nano/mikro vlákna se specifickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti mohou být "navrženy" před procesem

zvlákňování výběrem vhodných materiálů jádra a pláště. V současné době jsou již známa řešení, ve kterých je jádro vlákna vyrobeno např. z polyuretanu a plášť z kolagenu [35]. V jiném případě bylo navrženo vytvoření pláště z želatiny a jádra z polykaprolaktonu (obr. 13) [37]. V analyzovaných případech byl materiál jádra zvolen s cílem poskytnout vhodné mechanické vlastnosti vláken, zatímco materiál pláště měl zajistit jejich vhodné biologické vlastnosti. Tento druh vláken může být použit v biomedicínských aplikacích.



Obr. 13 Snímky prezentující strukturu vláken želatina/polykaprolakton (plášť/jádro):
a) snímek SEM, b) snímek TEM [37].

Pomocí metody koaxiálního elektrostatického zvlákňování je také možné vytvářet jádro obsahující nanočástice z různých materiálů, jako je železo a platina [38].

Pomocí různých technik elektrostatického zvlákňování lze v současné době vytvářet vlákna z více než sto různých syntetických a přírodních polymerů [39]. Převážná většina vědeckých publikací se zabývá výzkumem v oblasti vláken vyráběných elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků. Tento typ procesu souvisí s odpařováním rozpouštědla během formování vláken, což umožňuje získat vlákna s mnohem menšími průměry, než je tomu v případě zvlákňování z roztavených polymerů. Viskozita roztavených polymerů je daleko větší, než u polymerních roztoků, což má v tomto případě podstatný význam [40]. Nezávisle na druhu metody vytváření vláken, má vliv na průměr vlákna elektrická vodivost a povrchové napětí zvlákňovaného materiálu. Velmi důležité jsou podmínky procesu zvlákňování: intenzita elektrického proudu, vzdálenost mezi elektrodami, průměr trysky, podmínky prostředí (teplota, vlhkost) [41]. Vhodné zvolení těchto podmínek pro získání vláken o požadovaném průměru je velmi složitý proces. Prakticky se v důsledku elektrostatického zvlákňování získává vrstva vláken o různých průměrech, kde se tyto průměry mohou měnit v širokém rozmezí. Z hlediska použití takového materiálu v konkrétní aplikaci je nutné užít toto široké rozmezí různých průměrů vláken, např. pro tkáňové inženýrství se

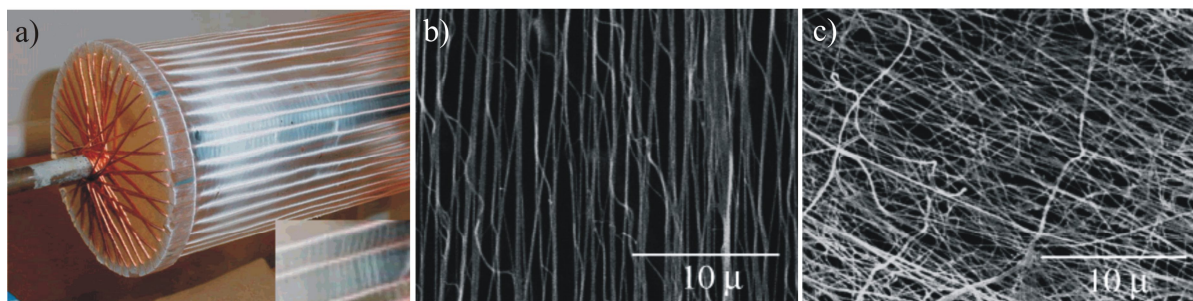
nejvhodnější průměr nanovláken pohybuje v oblasti od 50-500 nm [42]. V tabulce 1 jsou uvedeny ukázkové hodnoty průměrů polymerních vláken vyráběných z roztavených polymerů a roztoků polymerů.

Tabulka 1 Ukázkové hodnoty polymerních vláken vyráběných elektrostatickým zvlákňováním z roztavených polymerů a roztoků polymerů.

Průměr vláken získaných elektrostatickým zvlákňováním roztoku polymeru	Číslo publikace	Průměr vláken získaných elektrostatickým zvlákňováním roztaveného polymeru	Číslo publikace
150-450 nm	[22]	0,27-8,6 μm	[34]
50-340 nm	[43]	2-11 μm	[45]
430-1200 nm	[44]	5-18 μm	[46]

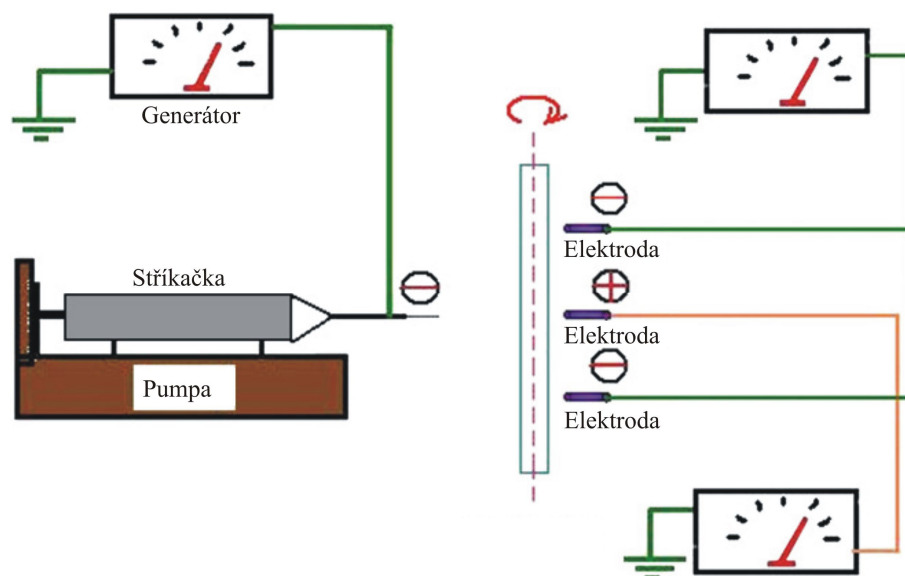
Dalším podstatným problémem, který se vyskytuje při elektrostatickém zvlákňování, je neuspořádaná struktura vláken. Vyplývá to z faktu, že na kolektoru vzniká chaotická síťová struktura, v které jsou vlákna uspořádána v různých směrech a náhodným způsobem. V této době existuje velmi vysoký zájem o získání uspořádaných vláken ve struktuře, jelikož v této formě by poskytovala široké uplatnění např. v elektronických [47] nebo biomedicínských aplikacích [48].

Uspořádání vláken lze dosáhnout pomocí různých modifikací metody elektrostatického zvlákňování. Jedna z těchto metod je založena na použití kolektoru ve tvaru rotujícího bubnu. Kolektiv vědců pod vedením Katta [49] používal ve svém výzkumu typ kolektoru ve tvaru bubnu, vyrobeného z měděných drátů (Obr. 14a). Výsledky výzkumu potvrdily možnost získání polymerních nanovláken uspořádaných v jednom směru, ale pouze při krátkých časových intervalech elektrostatického zvlákňování (Obr. 14 b). Delší časy procesu měli za následek neuspořádanou strukturu nanovlákniny (Obr. 14 c).



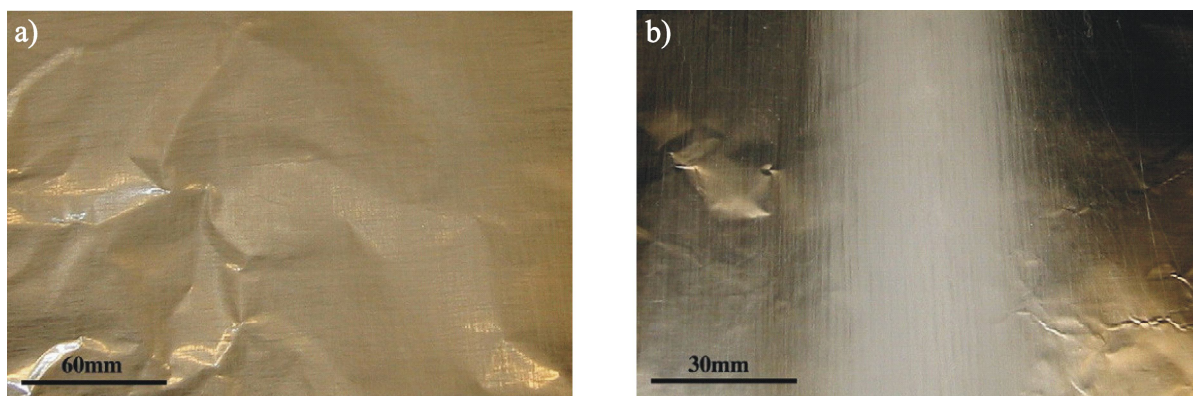
Obr. 14 Metoda usměrněného elektrostatického zvlákňování: a) sběrná elektroda ve tvaru rotujícího bubnu ; snímky SEM polymerních nanovláken po elektrostatickém zvlákňování: b) 40 min., c) 2,5 h [49].

Rotující buben je velmi často používán při elektrostatickém zvlákňování jako sběrná elektroda. Známé jsou také metody, ve kterých se používá systém tzv. pomocných elektrod, které jsou umístěny nad a za rotujícím bubnem. Toto řešení bylo použito vědcem Wu a jeho spolupracovníky [50]. Schéma stanoviště použitého v tomto pokusu je zobrazeno na Obr. 15.



Obr. 15 Schéma stanoviště k elektrostatickému zvlákňování s třemi pomocnými elektrodami [50].

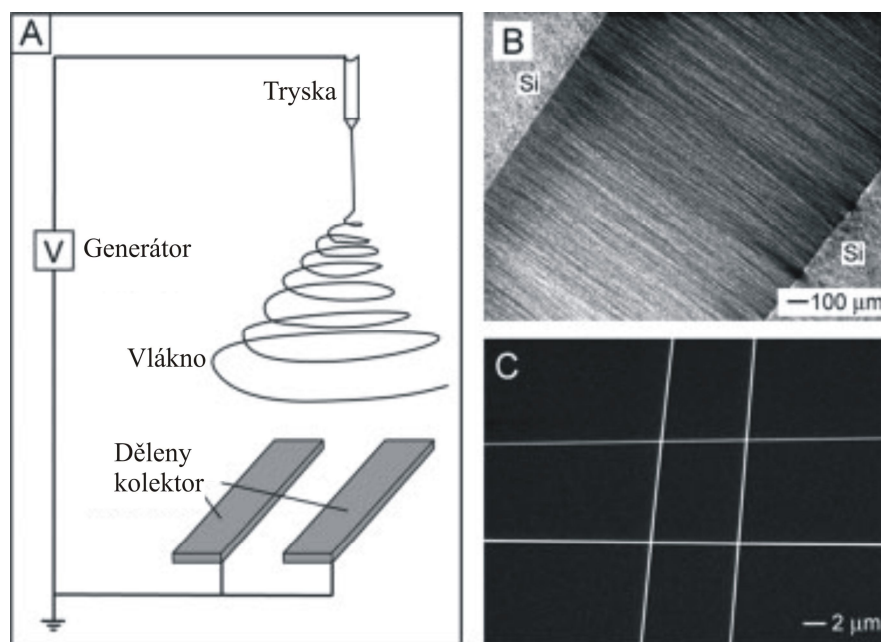
Podstatou použití pomocných elektrod bylo vhodné tvarování elektrického pole, aby vlákna vytvořená na bubnu byla uspořádána v jednom směru. V této práci autoři zkoumali vliv různých pomocných elektrod na uspořádání struktury elektrostaticky zvlákňovaných nanovláken (Obr. 16).



Obr. 16 Snímky nanovláknenné vrstvy vyrobené elektrostatickým zvlákňováním v soustavě:
a) bez pomocných elektrod, b) s třemi pomocnými elektrodami [50].

Další způsob k získání uspořádané struktury polymerních nanovláken byl navržen vědcem Li [51]. Ve své práci popisuje výzkum prováděný při použití dělené elektrody (kolektoru). Její konstrukce je tvořena dvěma křemennými destičkami. Vzdálenost mezi

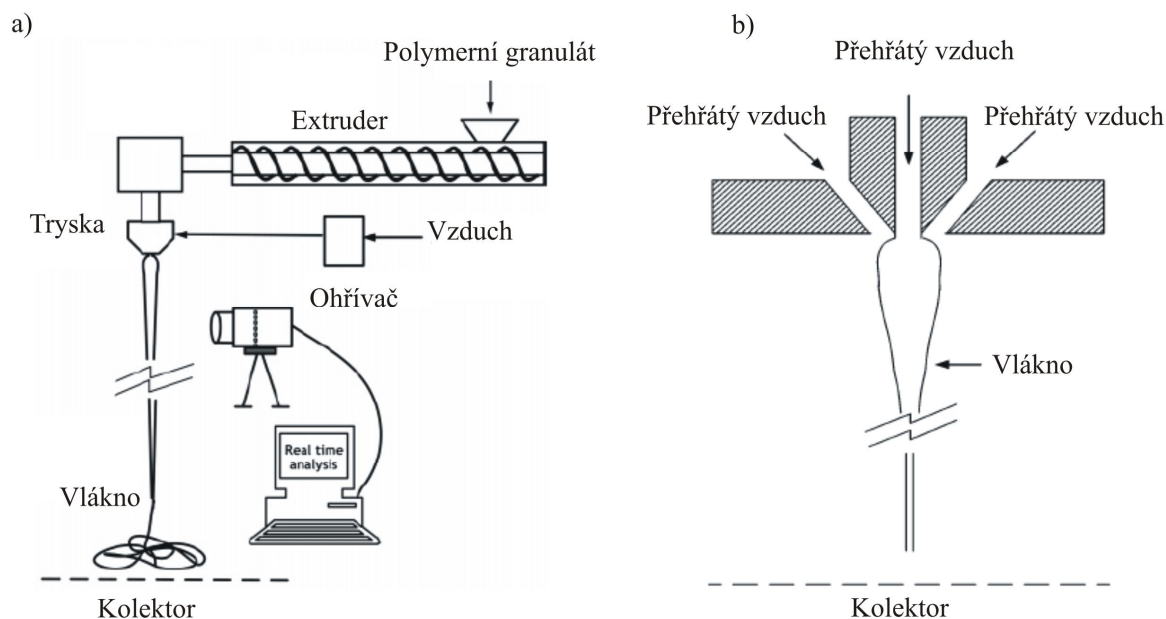
destičkami se může měnit v rozsahu několika stovek mikrometrů do několika centimetrů. Vytvářená nanovlákná jsou zavěšena mezi destičkami a jejich konce jsou zakotveny na povrchu destiček (Obr. 17 b). Změna směru uspořádání nanovláken je realizována obracením kolektoru ve vertikální poloze. Tento způsob umožňuje vytváření nanovláken, která obsahují několik vrstev. V každé vrstvě jsou nanovlákná uspořádána v jednom směru, přičemž jednotlivé vrstvy mají různou orientaci nanovláken (Obr. 17 c).



Obr. 17 Metoda usměrněného elektrostatického zvlákňování: a) schéma stanoviště s děleným kolektorem, b) snímek nanovláken zavěšených mezi křemennými destičkami, c) snímek SEM dvou vrstev nanovláken s různou orientací směru [51].

Další technikou vytváření polymerních vláken je tzv. metoda melt-blown. Schéma stanoviště používaného v této metodě je ukázáno na Obr. 18 [52].

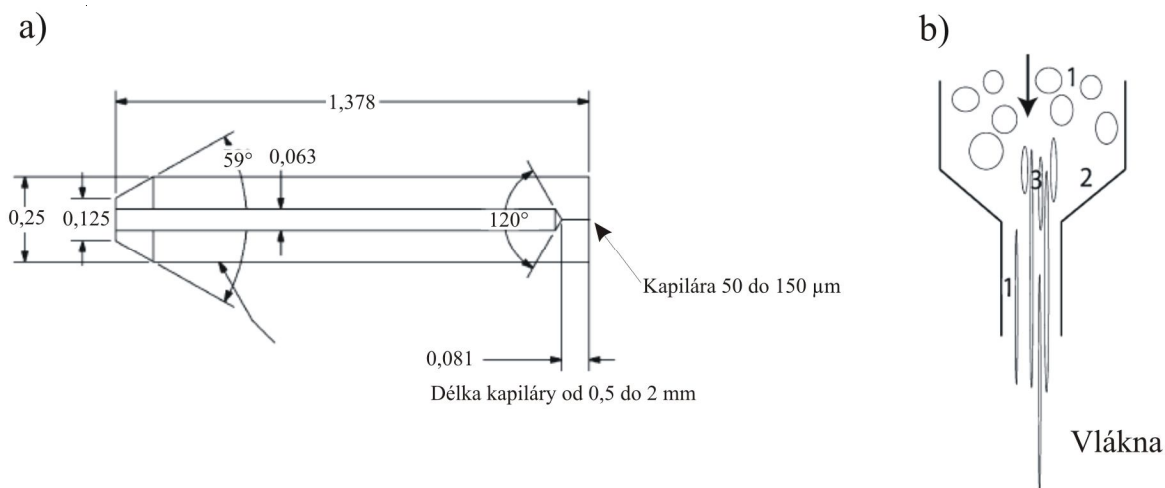
Výchozím produktem v procesu vytváření vláken metodou melt-blown je polymerní granulát, který je taven a následně dodáván do dávkovací soustavy. Tato soustava zajišťuje stálý a kontrolovatelný přítok roztaveného polymeru do trysky, přes kterou prochází proud ohřátého vzduchu. Teplota vzduchu se přibližně rovná teplotě roztaveného polymeru. Schéma zvlákňující trysky používané v této metodě je uvedeno na Obr. 18 b. Vzduch prochází úzkými štěrbinami v trysce a tímto způsobem dochází k rozfukování proudu roztaveného polymeru, v důsledku čehož jsou formovány tenké proudy polymeru. Tyto proudy jsou roztahovány pomocí proudu vzduchu a současně dochází k jejich ochlazení. V důsledku těchto procesů se na kolektoru tvoří vlákna o různých průměrech.



Obr. 18 Vytváření polymerních vláken metodou melt-blown: a) schéma stanoviště, b) schéma zvlákňující trysky [52].

Průměr vláken vytvářených metodou melt-blown je závislý na podmínkách: rychlost proudu vzduchu, velikost štěrbin, druh polymeru [53]. Metoda melt-blown je podobná klasickému elektrovlákňování používanému k výrobě polymerních vláken v průmyslovém měřítku. Vlákn získaná metodou melt-blown se charakterizují průměrem v rozsahu od 1 do 2 μm [53].

Další metodou, s použitím zdroje tepla k vytvoření polymerních vláken, je technika jet blown, která byla vynalezena kolektivem vědců pod vedením Borkara [54]. V této metodě se používá zvlákňující soustava (Obr. 19 a), která se skládá z trubky zakončené kapilárním otvorem. Soustava je spojena se systémem pracujícím pod vysokým tlakem. Během vytváření vlákna je trubka plněna rozžhaveným polymerem. Následně je do této trubky přiveden plyn (argon nebo dusík) pod vysokým tlakem (od 0,1 do 100 MPa) o teplotě odpovídající přibližně teplotě polymeru. Uvnitř trubky vzniká směs plynu a polymeru, který je vytlačován kapilárním otvorem. Podle autorů článku vlákno vzniká v místě zúžení trubky (Obr. 19 b), která působí jako tryska. V tomto místě klesá tlak směsi plynu a polymeru a podle autorů je to hlavní příčina vzniku vlákna.



Obr. 19 Vytváření polymerních vláken metodou jet blown: a) schéma zvláknující soustavy
b) schéma vzniku vlákna s označenými oblastmi deformace proudu směsi plynu
a polymeru: 1- vířivý pohyb, 2- oblast prodloužení proudu, 3- oblast vzniku vlákna [54].

Metodou jet blown je možné vytvořit vlákna o délce od 3 do 4 mm, kde se jejich průměr mění v rozsahu od několika desítek nanometrů do několika mikrometrů. Na průměr vláken mají vliv podmínky procesu: druh polymeru, průměr kapilárního otvoru, tlak plynu a teplota. Tato metoda umožňuje vytváření vláken při teplotě nižší, než je teplota tání používaného polymeru. Je to spojeno s použitím vhodného tlaku plynu (při nižší teplotě se používají vyšší tlaky) [54].

Jet blown je relativně novou technologií vytváření polymerních vláken. Na rozdíl od technologie melt-blown se tato metoda nepoužívá v průmyslovém měřítku. Nicméně podle autora článku Borkara [54], metoda jet blown může být použita k vytváření vláken z polymerů, které jsou obtížně zvláknitelné klasickými metodami nebo technikou melt-blown. Příkladem takového polymeru je PTFE [54].

Kromě výše popsanych metod lze v odborných člancích najít popis i jiných metod používaných pro výrobu polymerních vláken: sea-island-type conjugated melt spinning [55], separací fází (z ang. phase separation) [56] a také metoda samoorganizací (z ang. self-assembly) [57]. Vytváření vláken pomocí těchto metod vyžaduje použití více složitějších procesů, než v případech klasického elektrozvláknování. Ve většině případů jsou to procesy složené z několika etap, které jsou časově a finančně náročné. Tyto technologie se charakterizují nízkou produktivitou, a proto nejsou používány v průmyslovém měřítku.

1.2 Přehled parametrů vytváření polymerních nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování

V předešlé kapitole byly popsány metody vytváření polymerních vláken, kde se nejčastěji používanou metodou zdá být proces elektrostatického zvlákňování. Elektrostatické zvlákňování umožňuje výrobu polymerních vláken s průměrem pohybujícím se v rozmezí od několika desítek nanometrů do několika mikrometrů. Tyto rozměry slouží jako výchozí parametr pro použití v konkrétních aplikacích, průměr polymerních vláken je závislý na podmínkách procesu elektrostatického zvlákňování. Existuje několik faktorů ovlivňujících podmínky výroby polymerních vláken metodou elektrostatického zvlákňování. Mezi nejvýznamnější patří [58, 59]:

- vlastnosti polymeru, hlavně molární hmotnost;
- vlastnosti roztoku (viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost);
- podmínky procesu (napětí elektrického pole, vzdálenost mezi elektrodami, rychlost průtoku roztoku polymeru tryskou, atmosférický tlak, vlhkost, teplota).

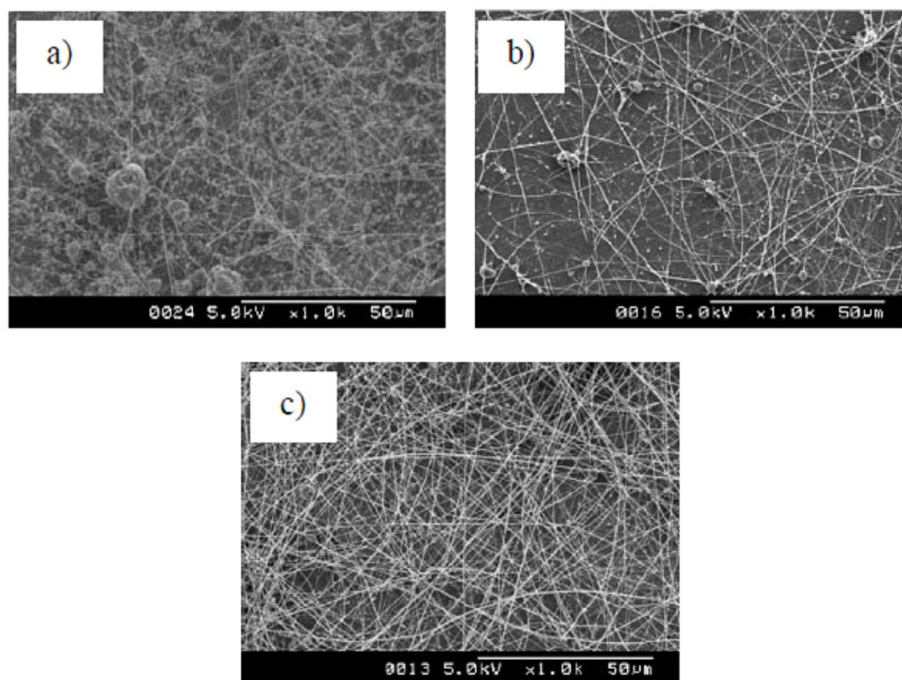
V prezentované práci je pro výzkum použit materiál v podobě nanovláknenné vrstvy chitosan/PEO. Vzhledem k tomu bude v další části této kapitoly popsán vliv nejdůležitějších podmínek elektrostatického zvlákňování na průběh procesu a na vlastnosti chitosanových nanovláken.

1.2.1 Elektrostatické zvlákňování čistého chitosanu

Zvláknitelnost daného polymerního materiálu je závislá na volbě vhodného rozpouštědla. Chitosan je polymerem, jenž lze rozpustit ve většině kyselin. Může být rozpuštěn i ve vodných roztocích kyselin jakými jsou např. kyselina octová, kyselina mravenčí, kyselina jablečná, kyselina citronová. I přes dobrou rozpustnost trvalo dlouho, než došlo ke zpracování procesu vytváření chitosanových vláken elektrostatickým zvlákňováním.

Výzkumná práce týkající se možnosti elektrostatického zvlákňování chitosanu byla provedena vědcem Ohkawa a jeho týmem [60]. Autoři článku používali různé druhy rozpouštědel: kyselina solná, kyselina mravenčí, dichlorooctová, směs metanolu a etanolu, dichlorometan, dimethylsulfoxid. Při použití těchto rozpouštědel nebylo možné získat chitosanová vlákna procesem elektrostatického zvlákňování. Použitím kyseliny trifluorooctové (TFA) jako hlavního rozpouštědla byla vytvořena vlákna s vadnou strukturou v podobě korálků. Dále

bylo zjištěno, že s vyšší koncentrací citranu v roztoku docházelo k menšímu počtu chyb (méně korálků) ve vytvářených vláknech (Obr. 20).

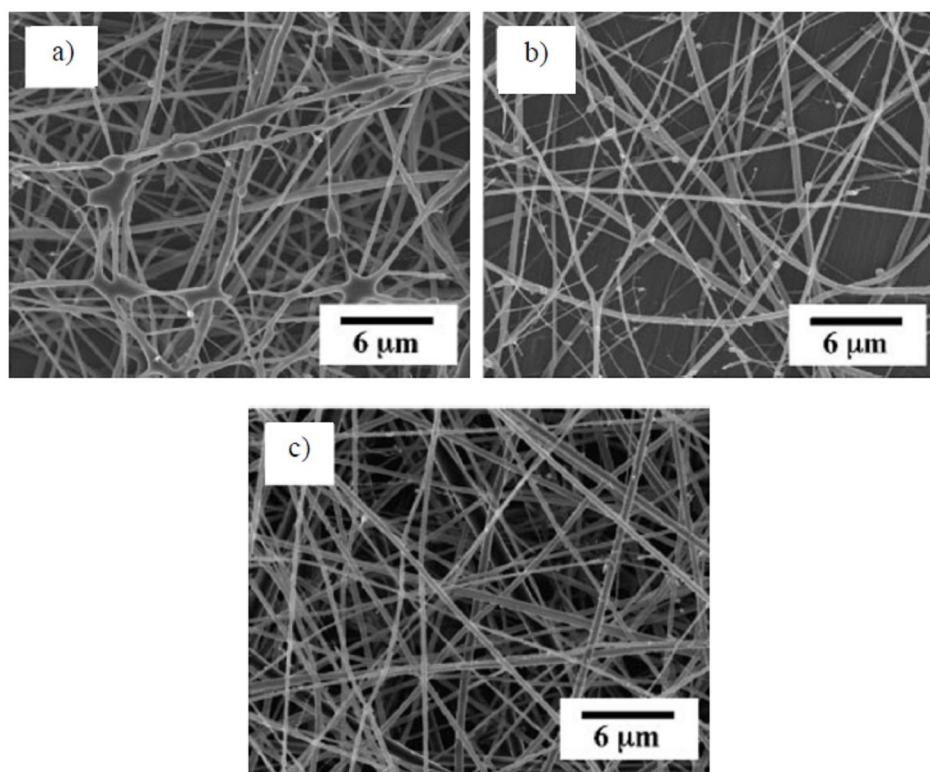


Obr. 20 Snímky SEM vláken Chitosanu 10 získané elektrostatickým zvlákňováním z roztoků o různých koncentracích chitosanu: a) 6 %, b) 7 %, c) 8 % [60].

Jak vyplývá ze snímku 20a, struktury získané při koncentraci chitosanu 6 % se charakterizovaly značným počtem chyb v podobě korálků. Zvýšením koncentrace chitosanu na 7 % byla získána vláknitá struktura s menším počtem korálků (Obr. 20b), kde se průměr vláken pohyboval v rozmezí od 330 – 610 nm (průměrná hodnota 490 nm). Téměř ideální struktura vláken byla získána při koncentraci chitosanu 8 % (Obr. 20c). V tomto případě se vlákna charakterizovala průměrem od 390 – 610 nm (průměrná hodnota - 490 nm).

Podle autorů článku lze možnost elektrostatického zvlákňování chitosanu rozpuštěného v TFA vysvětlit následujícím způsobem. Výsledkem reakce mezi TFA a aminovými skupinami chitosanu vznikají sole, které snižují síly působící mezi částicemi chitosanu, což umožňuje vznik proudu polymeru v elektrickém poli.

V další etapě optimalizace složení roztoku autoři článku [60] použili dva druhy rozpouštědel: TFA a dichlormethan (DCM) (Obr. 21).



Obr. 21 Vliv dichlormethanu na strukturu vláken při různých objemových poměrech obou rozpouštědel TFA/DCM: a) 90/10, b) 80/20, c) 70/30 [60].

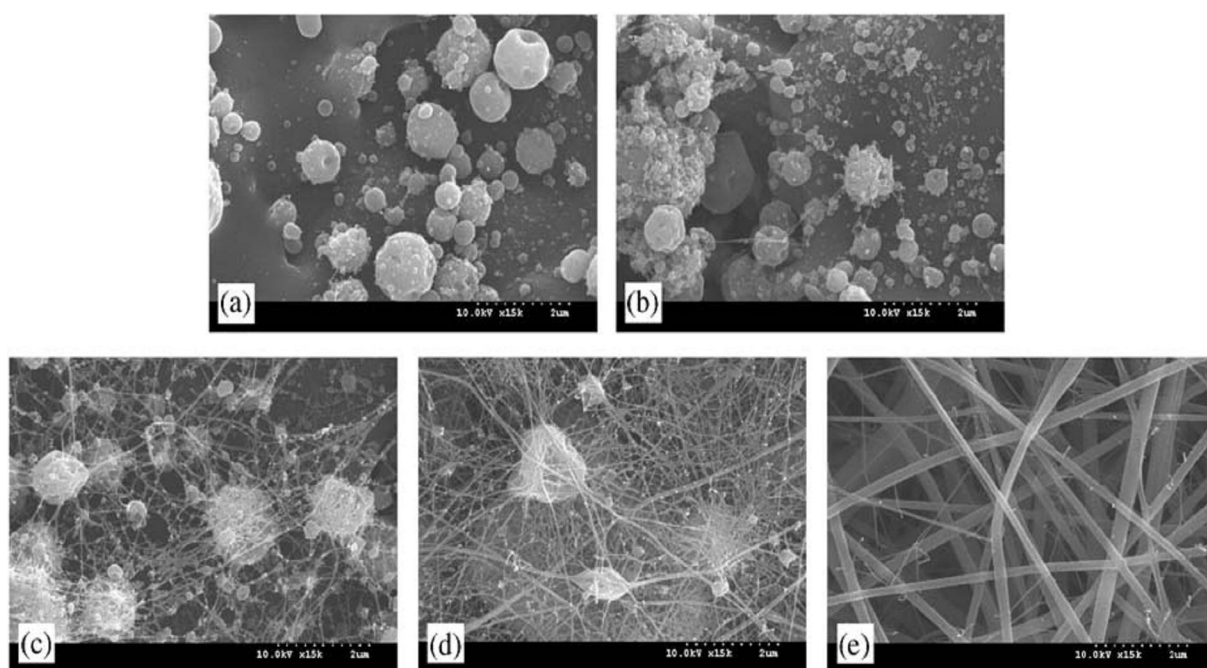
V průběhu zkoumání byl analyzován vliv poměrů TFA/DCM na strukturu vytvořených vláken. Stejnorodá vlákna prakticky bez korálek byla vytvořena z rozpouštědla o objemovém poměru TFA/DCM 70/30 (Obr. 21c). Při použití 8 % roztoku chitosanu¹⁰ autoři vytvořili vlákna o průměru od 210 – 650 nm (Průměrná hodnota 330 nm). V případě objemového poměru roztoku 80/20 byla vyrobena vlákna s velkými korálky (Obr. 21b) o střední hodnotě průměrů vláken 380 nm, přičemž rozsah průměrů vláken byl 200 - 660 nm. V důsledku zvlákňování roztoku TFA/DCM v poměru 90/10 byla získána vlákna s malými korálky (Obr. 21a). Střední hodnota průměrů vláken byla v tomto případě 390 nm, rozsah průměrů vláken 200 - 660 nm.

Sangsanoh se spolupracovníky [61] získal podobné výsledky při použití rozpouštědla TFA/DCM (70/30) a 7 % roztoku chitosanu. Při takto zvolených hodnotách byla vytvořena vlákna o středním průměru 126 nm, která se charakterizovala hladkým povrchem bez výskytu korálek. Rozdíly ve středních průměrech vláken získané těmito týmy pracovníků by mohly být způsobeny odlišnými konstrukcemi stanovišť.

Další výzkum, který provedl Ohkawe, se zabýval optimalizací viskosity chitosanu s cílem minimalizovat průměr získávaných vláken. Výsledkem zkoumání bylo zjištění, že se vzrůstající koncentrací roztoku polymeru klesal průměr vyrobených vláken [62].

Dalším vhodným rozpouštědlem při výrobě chitosanových vláken byla kyselina octová. Výzkum s použitím tohoto rozpouštědla byl veden vědcem Genga [63], který získal vlákna bez vad se středním průměrem 130 nm. Tato vlákna byla vytvořena při následujících podmínkách elektrovlákňování: 7% roztok chitosanu, 90% vodný roztok kyseliny octové, intenzita elektrického pole 4 kV/cm. Na Obr. 22 jsou uvedeny snímky SEM, na kterých lze pozorovat vliv koncentrace vodného roztoku kyseliny octové na strukturu vytvořených vláken.

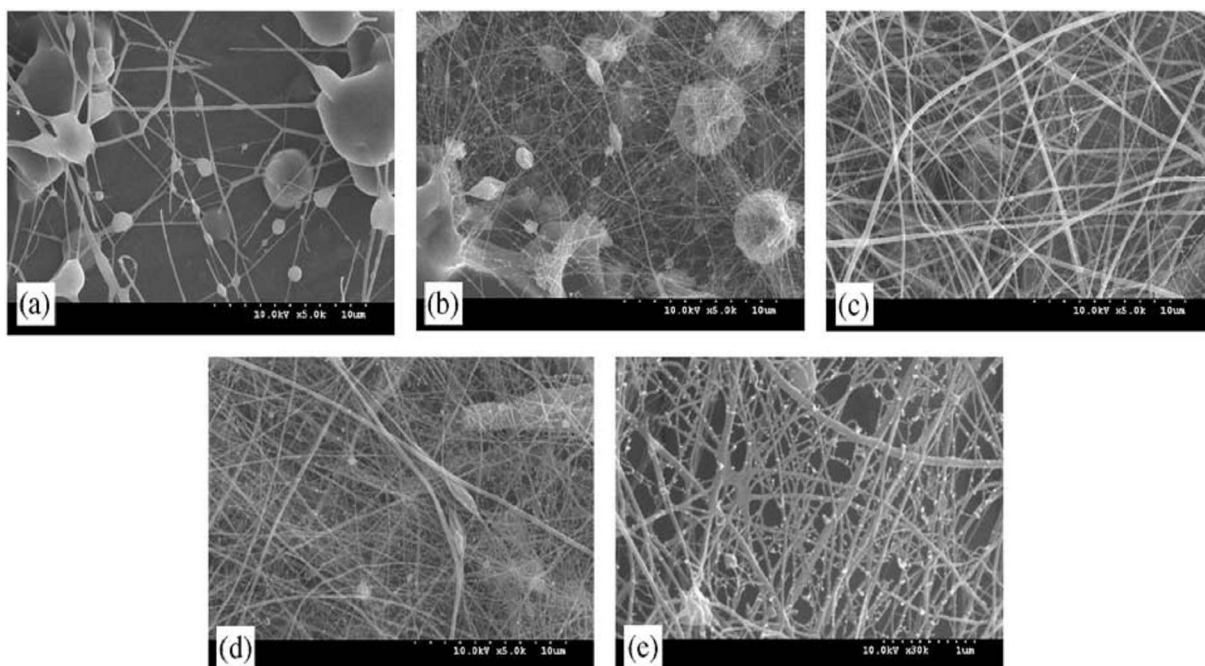
Výsledkem provedených zkoumání bylo zjištění, že hraniční koncentrace kyseliny octové je 30%. Struktury získané při těchto hodnotách se charakterizovaly značným počtem vad v podobě korálků a také malým středním průměrem vláken (40 nm) (Obr. 22a). Při nižších koncentracích nedocházelo ke vzniku chitosanových vláken. Autoři článku vysvětlují tento fakt vlivem kyseliny octové, která při vyšších koncentracích značně snižuje povrchové napětí chitosanového roztoku, zvyšuje hustotu elektrického náboje v průtocích roztoku, čímž pozitivně ovlivňuje proces elektrostatického zvlákňování. Dále bylo zjištěno, že čistá kyselina octová nebo vodný roztok této kyseliny o koncentraci vyšší než 90% nedostatečně rozpouští chitosan. V těchto podmínkách nevznikají chitosanová vlákna. [63].



Obr. 22 Vliv koncentrace vodného roztoku kyseliny octové na strukturu vláken; snímky vláken při různých koncentracích: a) 10%, b) 30%, c) 50%, d) 70%, e) 90% [63].

Autoři článku [63] zdůrazňují vliv molární hmotnosti chitosanu a koncentrace roztoku na stav vytvářených vláken. Jak je vidět na Obr. 23, při použití chitosanu o malé molární

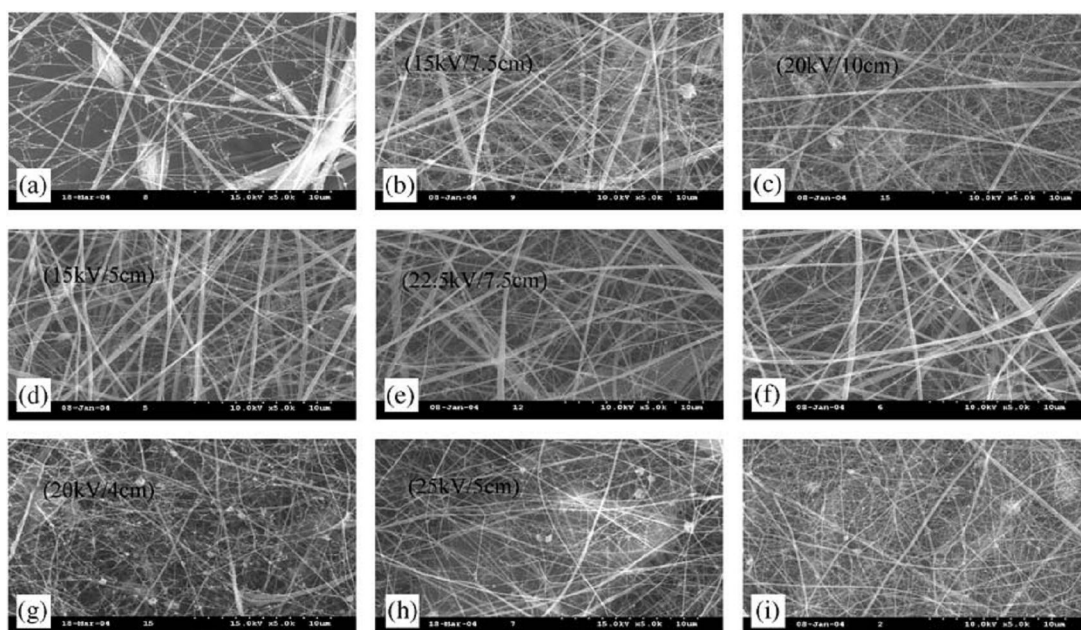
hmotnosti 30.000 g/mol byl získán malý počet vláken, na jejichž povrchu se vyskytovaly malé kapičky polymeru (Obr. 23a). Proces elektrostatického zvlákňování roztoku chitosanu o koncentraci 7 % a molární hmotnosti 106.000 g/mol umožnil získání jednotlivých tenkých vláken bez vad (Obr. 23c). Vlákná vytvořená při stejné molární hmotnosti, ale menší koncentraci roztoku chitosanu (6 %), se charakterizovala malým průměrem a velkým počtem vad v podobě korálků (Obr. 23b). Při vyšší koncentraci chitosanu (8 %) byla získána kvalitní vláknitá struktura s nevelkým počtem korálků (Obr. 23d). Vlákná o průměru 60nm a silně pórovité struktuře byla vyrobena z chitosanu o molární hmotnosti 398 000 g/mol (Obr. 23e).



Obr. 23 Vliv molární hmotnosti a koncentrace chitosanu na stav vláken: a) 30,000 g/mol, 10%; b) 106,000 g/mol, 6%; c) 106,000 g/mol, 7%; d) 106,000 g/mol, 8%; e) 398,000 g/mol, 2.5% [63].

Stav chitosanových vláken byl ovlivněn také intenzitou elektrického pole [63], což je ukázáno na Obr. 24 a-i.

Při nízké intenzitě pole 1-3 kV/cm vznikala vlákna charakterizovaná vadami v podobě korálků. Optimální hodnota intenzity pole byla 3-4,5 kV/cm. Při těchto podmínkách se tvořila stejnorodá vlákna bez vad. S vyšší intenzitou než 4,5 kV/cm docházelo ke vzniku velmi tenkých vláken s vadami v podobě korálků. Autoři článku konstatovali, že se zvyšující se intenzitou pole klesá střední průměr získávaných vláken, např. při 1 kV/cm byla získána vlákna o středním průměru 290 nm, při 3 kV/cm – 180 nm, při 4 kV/cm – 130 nm, při 5 kV/cm – 100 nm (Obr. 24).



Obr. 24 Snímky SEM chitosanových vláken vytvářených při různé intenzitě elektrického pole (kV/cm): a) 1, b, c) 2, d, e) 3, f) 4,5, g, h) 5, i) 9 [63].

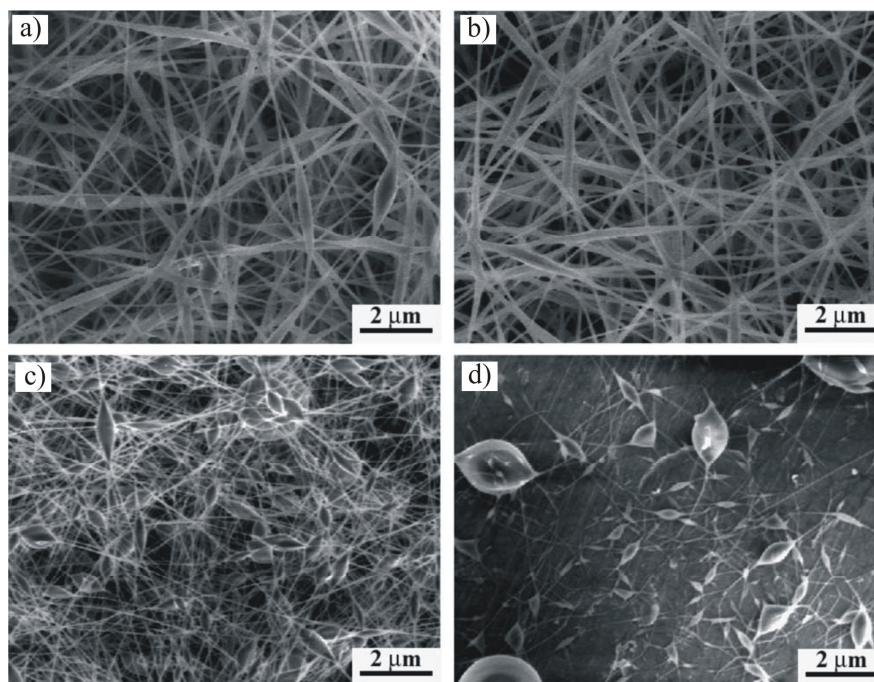
Výzkumná práce týkající se možnosti vytvoření vláken v procesu elektrostatického zvlákňování z chitosanu rozpuštěného v kyselině octové byla také provedena vědcem Vrieze a jeho týmem [64]. V tomto případě optimální parametry elektrostatického zvlákňování (koncentrace vodného roztoku kyseliny octové 90 %, koncentrace chitosanu 3 %, intenzita elektrického pole 2,0 kV/cm) umožnily vytvoření vláken o průměru 70 nm.

1.2.2 Elektrostatické zvlákňování z roztoku chitosanu a syntetických polymerů

V současné době probíhají intenzivní studie, které zkoumají možnosti vyrábění vláken v procesu elektrostatického zvlákňování z roztoku chitosanu a syntetických polymerů: polyvinylalkohol (PVA), polyetylenoxidu (PEO), polyethyltereftalát (PET), polykaprolakton (PCL) a jiných. Přidání syntetického polymeru do roztoku chitosanu usnadňuje proces elektrostatického zvlákňování tím, že snižuje viskozitu konečného roztoku [65].

PVA se vyznačuje poměrně snadnou zvláknitostí, je rozpustný ve vodě a vodných roztocích kyselin. Studie týkající se vytváření vláken z roztoků chitosanu a PVA v procesu elektrostatického zvlákňování byly provedeny vědci Li a Hsieh [66]. Autoři článku v první fázi analyzovali možnost výroby vláken z čistého chitosanu (molekulární hmotnost 1600 kDa, stupeň deacetylce 82,5 %). Testy elektrostatického zvlákňování byly provedeny při různých koncentracích vodného roztoku kyseliny octové 2 %, 20 % a 90 % a nepřinesly

pozitivní výsledky. Při takto zvolených podmínkách procesu nedocházelo ke vzniku chitosanových vláken nebo vznikala vlákna charakterizovaná vadami v podobě korálků. Přidání stejného chitosanu do PVA (molekulární hmotnost 124 – 186 kDa), při koncentraci vodného roztoku kyseliny octové 2 % umožnilo vytvořit vlákna chitosan/PVA. Další studie autorů článku [66] byla zaměřena na analýzu vlivu koncentrace roztoku a hmotnostního poměru chitosan/PVA na stav vyráběných vláken (Obr. 25).



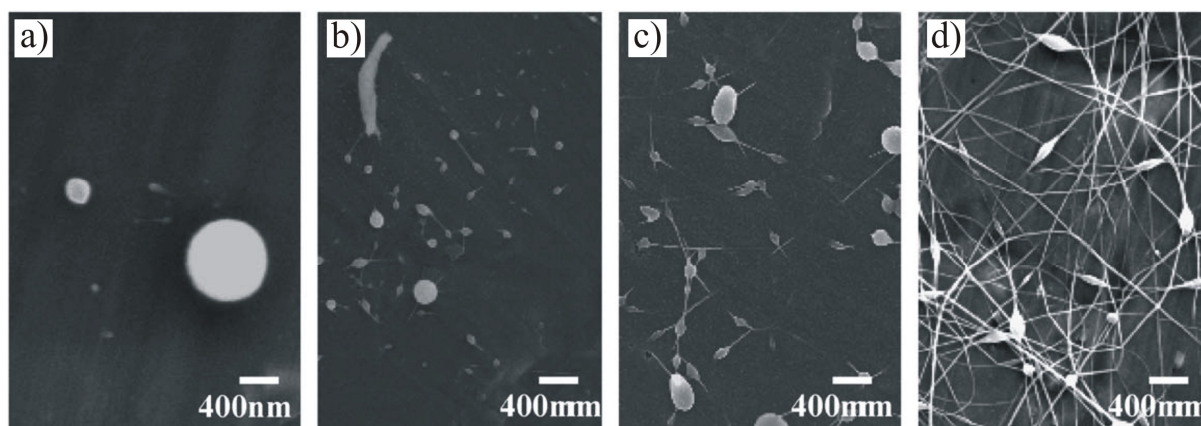
Obr. 25 Snímky SEM vláknenných vrstev vyrobených z roztoků o různých koncentracích a při různých hmotnostních poměrech chitosan/PVA: a) 6% -11/89, b) 6% na 17/83; c) 4% - 25/75, d) 3% -50/50 [66].

Procesy elektrostatického zvlákňování provedené z roztoků polymerů o koncentraci 6 %, při hmotnostním poměru chitosan/PVA 11/89 (Obr. 25a) a 17/83 (Obr. 25b) umožnily získat nanovlákná o středním průměru 100 nm. Vlákná se vyznačovala tímto průměrem na délce kolem 10 μm . Mezi těmito úseky bylo možné pozorovat místa, kde průměr vláken dosahoval hodnoty 500 nm. Dále bylo zjištěno, že zvýšením hmotnostního poměru chitosan/PVA na 25/75 (koncentrace roztoku 4 %) získávaly rozšířené úseky vláken strukturu korálků s velkým počtem těchto vad (Obr. 25c). Průměrná délka vláken mezi jednotlivými korálky byla kolem 7 μm a průměr 20 nm. Podle autorů článku byly tyto změny způsobeny poklesem koncentrace polymeru. V případě, kdy hmotnostní poměr chitosan/PVA byl 50/50 vznikalo malé množství vláken s kapičkami roztoku polymeru o průměru několika mikrometrů (Obr. 25d) [66].

Dalším polymerem, který lze použít pro výrobu chitosanových vláken pomocí elektrostatického zvlákňování je PEO. Výzkum týkající se možnosti vytvoření vláken chitosan/PEO byl proveden vědkyní Spasova a jejím týmem [67]. V této práci se autoři zaměřili hlavně na analýzu vlivu koncentrace roztoku a intenzity elektrického pole na stav povrchu vytvářených vláken. Během zvlákňování roztoku chitosan/PEO o koncentraci 5 % bylo zjištěno, že optimální hodnota intenzity pole byla mezi 1 – 2,8 kV/cm a hmotnostní poměr chitosan/PEO se měnil v rozsahu 0,05 do 4. Vlákná vytvořená při intenzitě pole 1 kV/cm se charakterizovala průměrem od 200 – 250 nm. Dále bylo zjištěno, že zvýšení obsahu chitosanu v roztoku vedlo k poklesu průměru získaných vláken. Tato vlákna nevykazovala vady v podobě korálků nebo kapiček polymeru. Při vyšší intenzitě pole vznikala vlákna, která byla charakterizována většími průměry, např. vlákna vytvořená při intenzitě pole 2,8 kV/cm se charakterizovala průměrem od 220 – 290 nm. Také v tomto případě vedlo zvýšení obsahu chitosanu v roztoku k poklesu průměru vláken. Kromě toho, použití elektrického pole o vysoké intenzitě mělo za následek vznik vláken s nevelkým množstvím vad v podobě korálků. Autoři dále poznamenali, že průměr vláken lze také kontrolovat pomocí změny koncentrace roztoku, kde při nižších koncentracích byla získána vlákna o menším průměru [67].

Bhattarai se spolupracovníky [68] také zkoumali možnost výroby vláken typu chitosan/PEO. Vědci v tomto případě sledovali především vliv viskozity roztoku na vlastnosti získaných vláken.

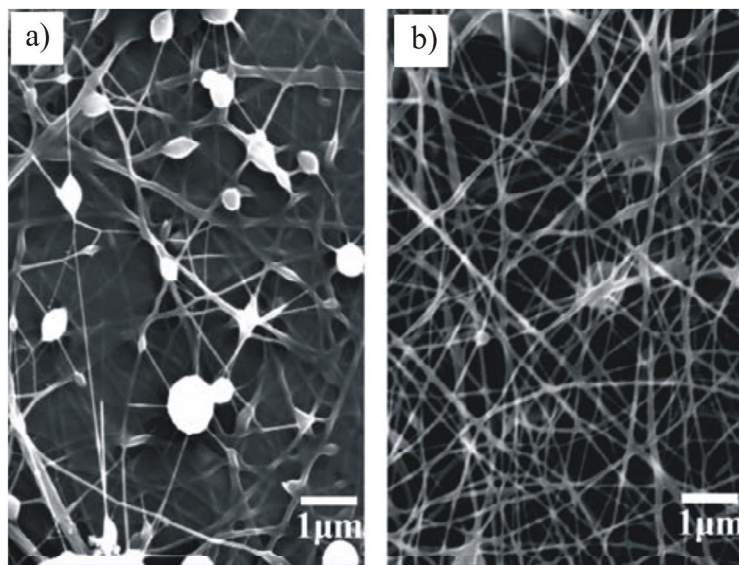
V této studii byl polymer PEO použit ke snížení viskozity pracovního roztoku. Podle autorů článku se jedná o velmi důležitý parametr, který výrazně ovlivňuje možnost vyrábění vláken v procesu elektrostatického zvlákňování a také významně ovlivňuje vlastnosti těchto vláken. Z těchto důvodů se autoři článku v první fázi studie soustředili na měření viskozity roztoků s různým hmotnostním poměrem chitosan/PEO. Výsledkem provedených zkoumání bylo zjištěno, že se s rostoucím obsahem PEO snižuje viskozita roztoku. Podle autorů článku je vysoká viskozita roztoku chitosanu způsobena přítomností silných vodíkových vazeb, které vznikají spojením skupin NH_2 a OH mezi polymerními řetězci. Molekuly PEO jsou schopny se připojit k řetězci chitosanu, a následně pomocí OH skupin vytvořit nové vodíkové vazby s molekulami vody. V důsledku toho je omezená interakce mezi řetězci chitosanu, což vede k jeho větší rozpustnosti a nižší viskozitě roztoku. Obrázek 26 ukazuje struktury vláknenných vrstev získaných z roztoků o různých koncentracích a různých hmotnostních poměrech chitosan/PEO [68].



Obr. 26. Snímky SEM vláknenných vrstev vyrobených z roztoků o různých koncentracích a při různých hmotnostních poměrech chitosan/PEO: a) 2%, 100/0; b) 2,05%, 90/10; c) 2,1%, 80/20, d) 2,2%, 60/40 [68].

Jak je vidět na Obr. 26a, v důsledku zvlákňování čistého chitosanu byly získány pouze kapičky polymerních roztoků. Po přidání malého množství PEO do roztoku vznikaly struktury korálek (Obr. 26b,c), které s rostoucím obsahem PEO (což způsobuje pokles viskozity roztoku) se přeměňovaly ve vláknité struktury (Obr. 26d).

Další analýza výsledku ukázala, že roztok s hmotnostním poměrem 90/10 (chitosan/PEO) obsahoval maximální množství chitosanu, při kterém docházelo ještě ke vzniku vláken. Autoři článku [68] zdůrazňují fakt, že v tomto případě byla získána struktura skládající se z krátkých vláken a se spoustou vad v podobě korálek a kapiček polymerního roztoku. Bez ohledu na vysoký obsah chitosanu nemá nanovláknenná vrstva v takové formě žádné praktické využití. Za účelem zlepšení její struktury bylo do roztoku chitosan/PEO (90/10) přidáno malé množství (0,3 %) Tritonu X-100TM. Autoři článku neuvádějí výsledky studií týkajících se vlivu Tritonu X-100TM na vlastnosti roztoku polymerů. Nicméně použití této chemické látky umožnilo získat vláknitou strukturu s vadami v podobě korálek (Obr. 27a). Další výzkum týkající se zvýšení homogenity struktury vlákniny chitosan/PEO (90/10) byl založen na přidání dalšího rozpouštědla v podobě dimethylsulfoxidu (DMSO) do roztoku. V důsledku elektrovlákňování z takto upraveného roztoku byla získána vláknitá struktura bez vad v podobě korálek (Obr. 27b).



Obr. 27 Snímky SEM vláknenných vrstev vyrobených z roztoků chitosan/PEO (90/10) obsahujících: a) 0,3 % Tritonu X-100TM, b) 0,3 % Tritonu X-100TM a 10 % dimethylsulfoxidu [68].

Přehled literatury uvedený v této kapitole měl za cíl charakterizovat nejvýznamnější problémy spojené s výrobou chitosanových vláken procesem elektrostatického zvlákňování.

Klíčovým problémem elektrostatického zvlákňování roztoků chitosanu je omezená možnost vzniku vláken, která přímo vyplývá ze specifické struktury tohoto polymeru. Existuje několik způsobů, jak vyřešit tento problém. První z nich spočívá ve výběru vhodného rozpouštědla s cílem zmenšení povrchového napětí roztoku chitosanu a zvýšení hustoty elektrického náboje v proudech polymeru.

Podstata druhého řešení je založena na přeměně aminových skupin vyskytujících se ve struktuře chitosanu na sole, jejichž vznik oslabuje interakce mezi molekulami polymeru. Tento proces lze provést použitím vhodného rozpouštědla, např. TFA.

Třetí metoda je založena na přidání jiných látek do roztoku chitosanu (např. syntetický polymer), které vedou ke snížení aktivity aminových skupin prostřednictvím interakce s chitosanem.

Tato kapitola uvádí vybrané výsledky studie týkající se možnosti výroby chitosanových vláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Tabulka 2 doplňuje tyto znalosti o možnosti použití jiných rozpouštědel nebo získání chitosanových vláken v kombinaci s jinými materiály.

Tabulka 2 Vybrané nanovláčenné struktury na bázi chitosanu

polymer	rozpuštědlo	SD [%]	d [nm]	aplikace	číslo publikace
Chitosan	AA	54	130	-	63
Chitosan	TFA/DCM	95	130	-	69
Chitosan	TFA/DCM	85	126	tkáňové inženýrství	61
Chitosan	TFA	86,7	235	filtrace	70
Chitosan/PVA	AA	90	115	imobilizace enzymu	71
Chitosan/PVA	AA	90	99	kryty ran	72
Chitosan/PEO	AA	67-83	80	filtrace	73
Chitosan/PET	TFA	85	650	kryty ran	74
Chitosan/PCL	HFIP	75-85	450	tkáňové inženýrství	75
Chitosan/PCL	HFIP/TFA/DCM	-	190	neurální inženýrství	76
Chitosan/nylon-6	HFIP/FA	85	195	filtrace	77
Chitosan/PVA-PCL	AA/chloroform	85	150	tkáňové inženýrství	78
Chitosan/kolagen	HFIP/TFA	85	560	tkáňové inženýrství	79
Chitosan/kolagen/PEO	AA	95	400	kryty ran	80
Chitosan/HAp/PVA	AA	91	49	kostní tkáňové inženýrství	81
Chitosan/HAp/PVA	AA/DMSO	88	100	kostní tkáňové inženýrství	82

V tabulce 2 jsou uvedena následující označení:

SD - stupeň deacetylce;

d - střední průměr vláken;

Kyselina octová (AA);

Kyselina trifluoroctová (TFA);

Dichlormethan (DCM);

Hexafluoroisopropanol (HFIP);

Hydroxyapatit (HAp);

Dimethylsulfoxid (DMSO).

2. Alotropické modifikace a jiné formy uhlíku

Uhlík je prvek, který se vyskytuje ve všech živých organismech na Zemi [83]. V přírodě se vyskytuje především ve formě sloučenin: ve vzduchu jako oxid uhličitý, v podobě uhličitánů, a jako součást ropy, uhlí a zemního plynu [83].

Koncem 18. století francouzský fyzik a chemik A. L. Lavoisier na základě provedených studií došel k závěru, že diamant je alotropní formou uhlíku. Ve stejné době švédský chemik K.W. Scheele, v důsledku provedeného výzkumu konstatoval, že je grafit také alotropní formou uhlíku.

Uhlík se vyskytuje ve třech alotropních modifikacích (diamant, grafit, karbin) a v mnoha dalších formách. Vybrané vlastnosti těchto materiálů jsou uvedeny v tabulce 3. Alotropické modifikace uhlíku a další uhlíkové materiály budou popsány níže.

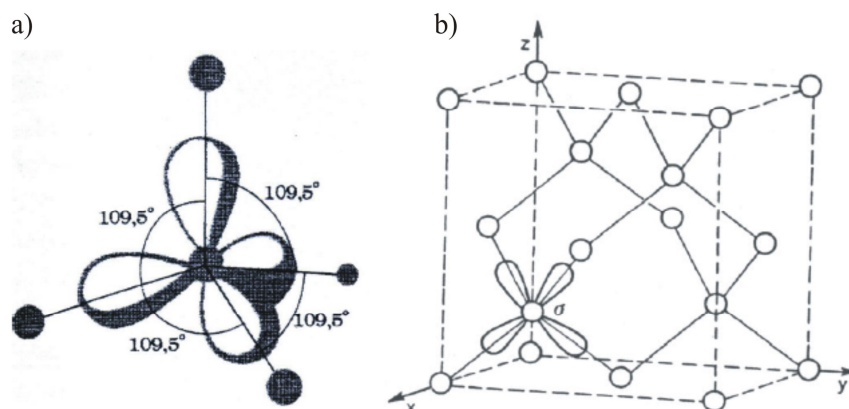
Tabulka 3 Vybrané vlastnosti alotropických modifikací a jiných forem uhlíku [84].

Alotropické modifikace uhlíku	Materiál	Elektronová konfigurace	Energetická struktura při 0K	Typ krystalu
	karbin	$\sigma\text{sp}\Pi\text{p}\Pi\text{p}$	Zaplněné pásmo σ Prázdné pásmo σ^* Polozaplněné pásmo Π	3D atomovo-molekulární
	grafit	$\sigma\text{sp}^2\Pi\text{p}$	Zaplněné pásmo σ Prázdné pásmo σ^* Polozaplněné pásmo Π	3D atomovo-molekulární
	diamant	σsp^3	Zaplněné pásmo σ Prázdné pásmo σ^*	3D atomový
Jiné formy uhlíku	Fullereny, nanotrubičky	$\sigma\text{sp}^2\Pi\text{p}$	Zaplněné pásmo σ Prázdné pásmo σ^* Zaplněné pásmo Π Prázdné pásmo Π^*	3D molekulární
	grafen	$\sigma\text{sp}^2\Pi\text{p}$	Zaplněné pásmo σ Pusté pásmo σ^* Zaplněné hladiny Π Nezaplněné pásmo Π $\downarrow\uparrow$ Polozaplněné hladiny Π	2D atomový

2.1 Alotropické modifikace uhlíku

2.1.1 Diamant

Struktura diamantu se skládá z atomů uhlíku vázaných mezi sebou kovalentními vazbami, které vznikají v důsledku hybridizace elektronových orbitalů typu σsp^3 . Diamant krystalizuje v regulárním systému plošně centrovaném (Obr. 28b). V krystalické mřížce diamantu je každý atom uhlíku spojen se čtyřmi nejbližšími atomy, čímž tvoří pravidelný trojboký jehlan, tzv. tetraedr (Obr. 28a).



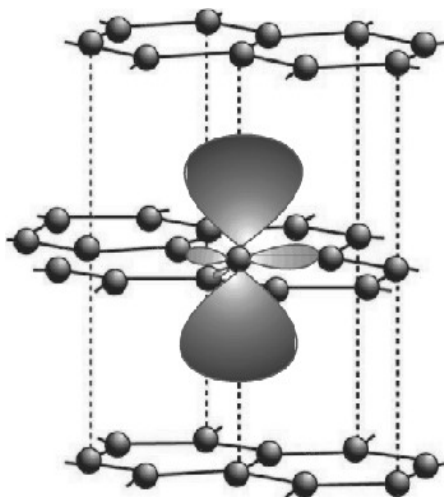
Obr. 28 Diamant: a) Tetraedrické uspořádání atomů uhlíku, b) základní mřížka diamantu [85].

Atomové vazby ve struktuře diamantu se charakterizují velkými vnitřními silami (85 kcal/mol) [85], které značným způsobem ovlivňují vlastnosti diamantu. Diamant se charakterizuje vysokou teplotou tání a tvrdostí 10 na stupnici Mohse. Nevede elektrický proud a je dobrým vodičem tepla [86].

Elementární mřížka diamantu se charakterizuje mřížkovým parametrem $a = 0,3567$ nm, nejmenší vzdálenost mezi atomy uhlíku je 0.154 nm [87]. Má nejhustší uspořádání atomů v rovině a směru (111) a {110} [85].

2.1.2 Grafit

Další alotropickou formou uhlíku je grafit, který krystalizuje v hexagonální mřížce plošně centrované (Obr. 29). Ve struktuře grafitu, atomy uhlíku tvoří paralelní plochy (grafeny), ve kterých jsou atomy spojeny kovalentními vazbami. Tyto vazby se charakterizují délkou 0,130 nm a vznikají v důsledku hybridizace elektronových orbitalů typu σsp^2 . Plochy grafitu jsou spolu spojeny slabšími silami van der Waals, kde vzdálenost mezi plochami je 0,334 nm [88].



Obr. 29 Model struktury grafitu [89].

Grafit se ve směrech paralelních ploch charakterizuje velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí, ale v kolmých směrech jsou tyto vlastnosti horší. Grafit má také dobré samomazné vlastnosti [85].

2.1.3 Karbin

Třetí alotropickou modifikací uhlíku je karbin. Karbiny obsahují vazby, které vznikají v důsledku hybridizace elektronových orbitalů typu σ_{sp} , které spojují spolu dva nejbližší atomy uhlíku. Do této doby se podařilo popsat několik typů karbinů, nejvíce informací bylo získáno o α a β [85, 90]:

α -karbin – mezi atomy uhlíku se vyskytuje střídavě dvojná a trojná vazba, hexagonální mřížka se charakterizuje následujícími parametry: $z = 144$ nm, $a_0 = 0.892$ nm, $c_0 = 1.536$ nm, hustota $\rho = 2,68$ g/cm³

β -karbin – mezi atomy uhlíku se vyskytuje dvojná vazba, hexagonální mřížka se charakterizuje následujícími parametry: $z = 72$ nm, $a_0 = 0.824$ nm, $c_0 = 0.768$ nm, hustota $\rho = 3,13$ g/cm³.

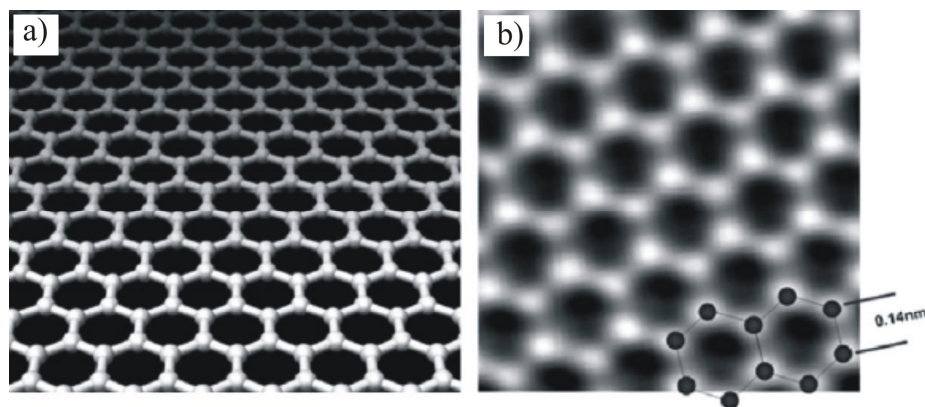
Sousední řetězce karbinů jsou spolu spojeny překrývajícími se orbitaly typu π atomů uhlíku. Karbiny mohou být použity v elektronice jako supravodiče, fotosenzitivní a feromagnetické materiály [91].

2.2 Další vybrané formy uhlíku

2.2.1 Grafen

Grafen je jednotlivá vrstva atomů uhlíku uspořádaných v hexagonální struktuře (Obr. 30). Protože se tloušťka tohoto materiálu rovná rozměru jednotlivého atomu, je tato forma uhlíku považována za dvourozměrnou [92].

Krystalografická mřížka grafenu neobsahuje žádné bodové vady. Vyplývá to hlavně ze silných vazeb mezi jednotlivými atomy uhlíku. Tyto vazby se současně charakterizují neobvyklou pružností [85].



Obr. 30 Snímek grafenu: a) snímek grafenové plochy, b) snímek pomocí mikroskopu TEM s vyznačenou délkou vazeb uhlík-uhlík [93].

Do nejvýznamnějších vlastností grafenu patří [94, 95]: vysoká tepelná vodivost, vysoká mobilita a rychlost průtoku elektronů, velký Youngův modul (0,5 – 1 TPa).

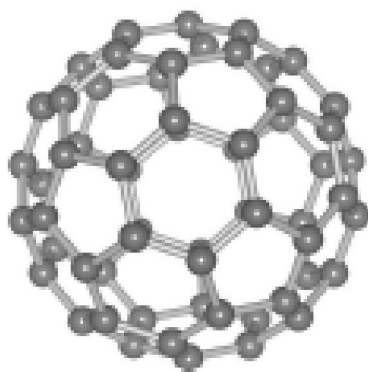
Z hlediska unikátních vlastností může být grafen použit v následujících aplikacích: logické obvody zakládající se na radiové frekvenci, nanokompozity, elektronické soustavy, senzory, fotovoltaiické články [85, 94].

2.2.2 Fullereny

Fullereny se vyznačují elektronovou konfigurací charakteristickou pro grafit. Jsou tvořeny spojenými pětiatomovými a šestiatomovými prstenci atomů uhlíku. Tyto prsteny tvoří uzavřený, uvnitř prázdný blok. Uvnitř fullerenu lze umístit atomy ušlechtilých plynů, kovů a radioaktivních prvků [96, 97]. Do dnešní doby byly popsány fullereny obsahující 60, 70, 72, 76, 78, 84 atomů uhlíku a také fullereny obsahující větší množství atomů např. 240 a 560 [98, 99].

Ze všech druhů fullerenu byla nejlépe prozkoumána molekula C_{60} , která má tvar „fotbalového míče“ (Obr. 31). V této molekule se mezi atomy uhlíku vyskytují kovalentní dvojné vazby $C = C$ o délce 0,140 nm a také vazby $C - C$ o délce 0,144 nm [100].

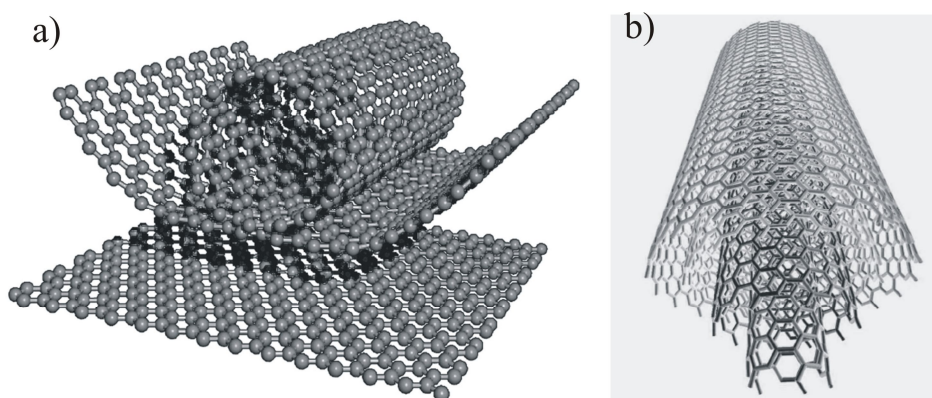
Fullereny v biomedicínských aplikacích mohou být využity jako: nosiče léků, genů nebo bílkovin [101]. Předpokládá se použití fullerenu při léčbě Parkinsonovi a Alzheimerovi nemoci a nádorových onemocnění [102].



Obr. 31 Model fullerenu C_{60} [103].

2.2.3 Uhlíkové nanotrubičky

Nanotrubičky jsou svinuty do válcového tvaru z grafenové vrstvy, ve které se atomární orbitály uhlíku charakterizují hybridizací sp^2 . Rozlišují se nanotrubičky jednostěnné a vícevrstevné, které obsahují více vrstev grafenu uspořádaných souose jedna na druhé (Obr. 32). Jednostěnné nanotrubičky se charakterizují průměrem kolem 1,4 nm, průměr vícevrstevné nanotrubičky může přesahovat 25 nm. Délka současně vytvářených nanotrubiček je kolem 1 μm [104].



Obr. 32 Nanotrubičky: a) schéma zobrazující jednostěnnou nanotrubičku a jednotlivé vrstvy grafenu, b) vícevrstevná nanotrubička [105, 106].

Zvláštní zájem o nanotrubičky vyplývá z jejich specifických vlastností [85, 106]: malá hustota ($0,6 - 2 \text{ g/cm}^3$), vysoká hodnota Youngova modulu (v řádech 1 TPa), vysoká pevnost v tahu (do 500 GPa), možnost vedení elektrického proudu o vysoké hustotě (10^9 A/cm^2) a vysoká tepelná vodivost.

Zajímavé fyzikálně-chemické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček mohou najít uplatnění v mnoha aplikacích: biomedicína, elektronika, kompozitní materiály [105, 106].

2.2.4 Uhlíkové vrstvy

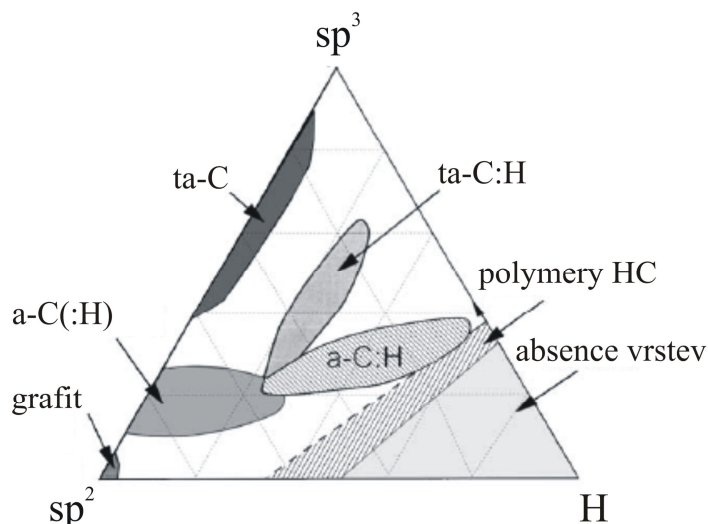
Uhlíkové vrstvy jsou specifickým druhem materiálu, který bez ohledu na použitou výrobní metodu vždy obsahuje určitý podíl diamantové fáze a jiných forem uhlíku. V závislosti na poměru těchto fází existují dvě základní skupiny uhlíkových vrstev. První je tzv. diamantová vrstva, která vedle grafitu obsahuje určité množství grafitové fáze. Druhá skupina vrstev tvoří tzv. diamant podobný uhlík, který vždy obsahuje diamant nejčastěji v podobě precipitátů. Základní část vrstvy obsahuje amorfni grafit nebo karbin.

Obsah jednotlivých fází v uhlíkové vrstvě podstatně ovlivňuje její vlastnosti (tabulka 4) a tento obsah fází je závislý na druhu metody vytvoření a parametrech procesu [84, 85, 107, 108].

Tabulka 4 Vlastnosti vybraných typů nemodifikovaných uhlíkových vrstev ve srovnání s diamantem a grafitem [108].

Název	Obsah fáze sp^3 [%]	Obsah vodíku ve vrstvě [%]	Hustota [g/cm^3]	Energetická mezera [eV]	Tvrdość [GPa]
Diamant	100	0	3,515	55	100
Grafit	0	0	2,267	0	-
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
a-C:H (tvrďý)	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H (měkķý)	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50

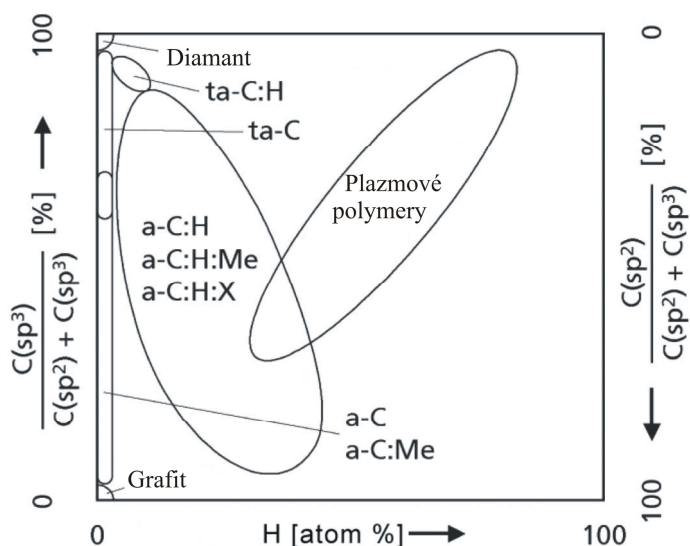
V roce 1993 byl vědci Jacoba a Mollera [109] předložen způsob klasifikace uhlíkových vrstev v závislosti na obsahu vodíku a poměru vazeb o hybridizaci σsp^3 a σsp^2 (Obr. 33).



Obr. 33 Trojitý fázový diagram klasifikující uhlíkové vrstvy [109].

Typy uhlíkových vrstev uvedené na diagramu (Obr. 33) jsou označeny následujícím způsobem: a-C – amorfní uhlík; ta-C – tetraedrický, amorfní uhlík – vzniká v průběhu rozprašování uhlíkových elektrod; a-C:H – amorfní uhlík s obsahem vodíku; ta-C:H – tetraedrický, amorfní uhlík s obsahem vodíku - vzniká z uhlovodíků; polymer a-C:H – amorfní uhlík s vysokým obsahem vodíku; grafít, skelný uhlík.

V roce 2006 asociace německých inženýrů publikovala zprávu [110], ve které bylo uvedeno doplnění klasifikace uhlíkových vrstev (Obr. 34). Tato zpráva obsahovala klasifikaci uhlíkových vrstev v závislosti na: obsahu vodíku, jednotlivých fázích uhlíku o hybridizaci sp^2 a sp^3 a také obsahu kovových a nekovových prvcích.



Obr. 34 Klasifikace uhlíkových vrstev v závislosti na obsahu vodíku a typu vazeb C-C [110].

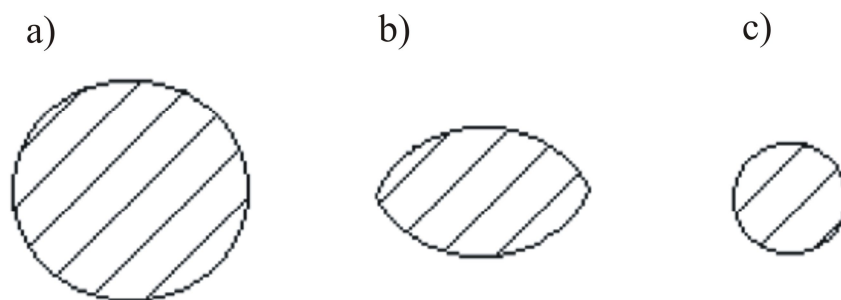
V doplněné klasifikaci byly uhlíkové vrstvy rozděleny do skupin:

- nemodifikované vrstvy zahrnovaly povlaky DLC: a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H a také vrstvy mikrokrystallického diamantu (MCD), nanokrystallického diamantu (NCD) a ultrananokrystallického diamantu (UNCD)
- modifikované: a-C:Me, a-C:H:Me, a-C:H:X – obsahující další kovové (Me = W, Ti,...) a nekovové prvky (X = Si, O, N, F, B,...)

3. Plazmové modifikace polymerních nanovláken

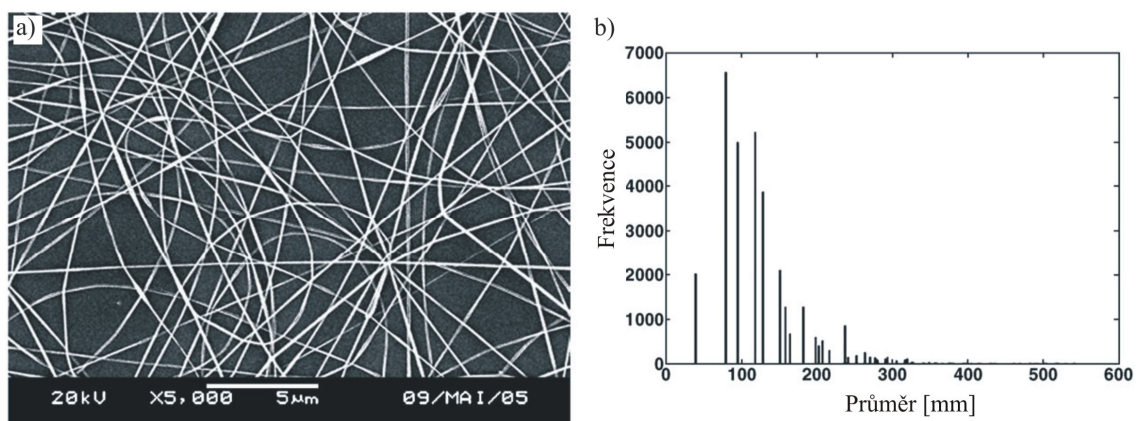
V procesech plazmové modifikace polymerních nanovláken hraje rozhodující roli druh pracovního plynu. Správný výběr plynu a vhodných parametrů plazmové modifikace umožňuje cíleně modifikovat morfologie povrchu, chemickou strukturu a stupeň smáčivosti polymerních nanovláken. Tyto vlastnosti se zdají být podstatné z hlediska použití tohoto materiálu. Vybrané příklady plazmových modifikací polymerních nanovláken budou uvedeny níže.

Jedním ze způsobů plazmové modifikace polymerních nanovláken je jejich leptání. Procesy probíhající během tohoto typu zpracování byly popsány týmem pod vedením Verdoncka [111]. Vědci ve své studii použili vláknennou vrstvu vytvořenou pomocí elektrostatického zvlákňování z roztoku polyakrylonitrilu (PAN). Vzorky byly umístěny přímo na elektrodě nebo na speciálním keramickém držáku. V průběhu studie byly analyzovány geometrické parametry nanovláken, které byly modifikovány kyslíkovou plazmou buzenou RF výbojem 13,56 MHz (vysokofrekvenční doutnavý výboj; RF-z ang. radio frequency). Analýza provedených experimentů ukázala, že dominantním mechanismem leptání byl tzv. mechanismus difúze, který je založen na izotropním leptání jednotlivých vláken (Obr. 35).

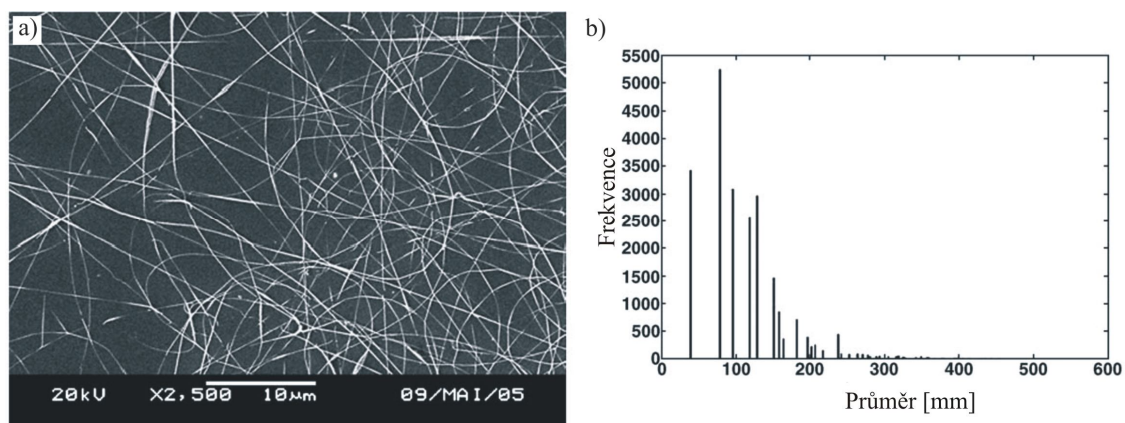


Obr. 35 Schéma průřezu nanovlákn: a) nemodifikované; b) po leptání s lineárním mechanismem; c) po leptání s difúzním mechanismem [111].

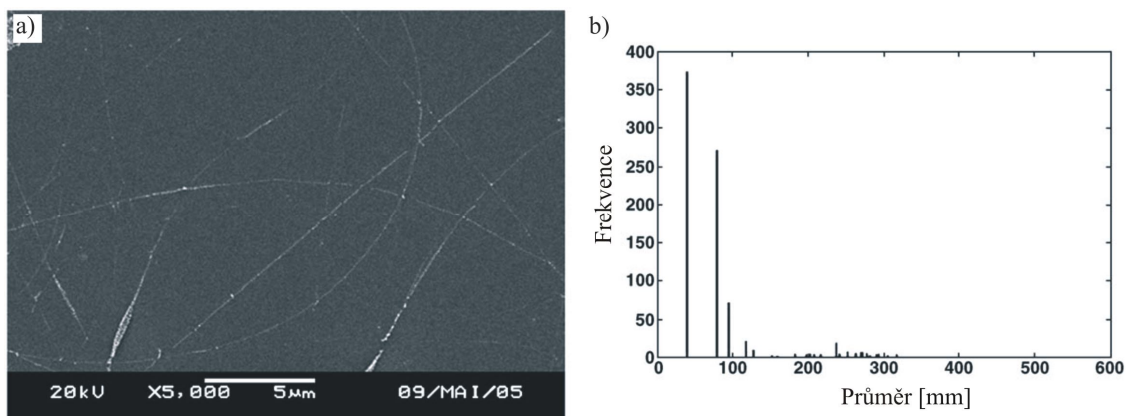
Obrázky 36-38 ukazují vliv výkonu RF na průměr a distribuci nanovláken.



Obr. 36 Nemodifikovaná nanovláknenná vrstva: a) snímek SEM; b) diagram ukazující frekvence výskytu nanovláken s určitým průměrem ve zkoumané oblasti nanovláknenné vrstvy [111].



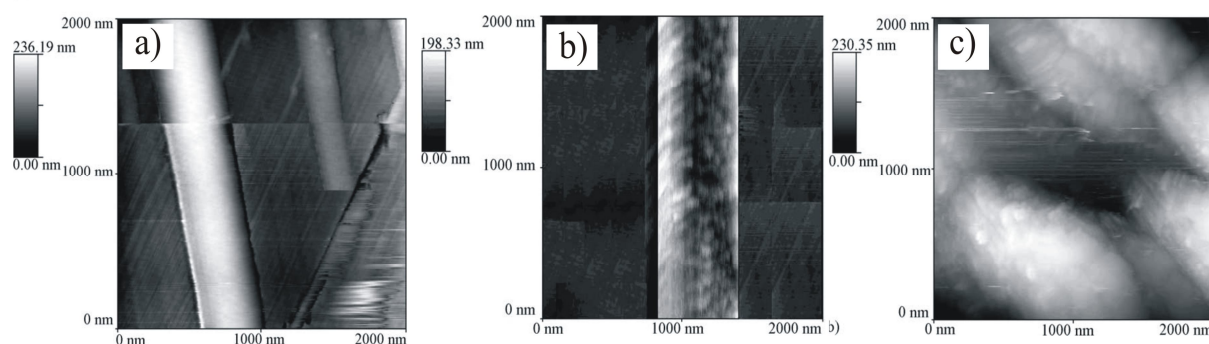
Obr. 37 Nanovláknenná vrstva modifikovaná na keramickém držáku, při výkonu RF 10 W: a) snímek SEM; b) diagram ukazující frekvence výskytu nanovláken s určitým průměrem ve zkoumané oblasti nanovláknenné vrstvy [111].



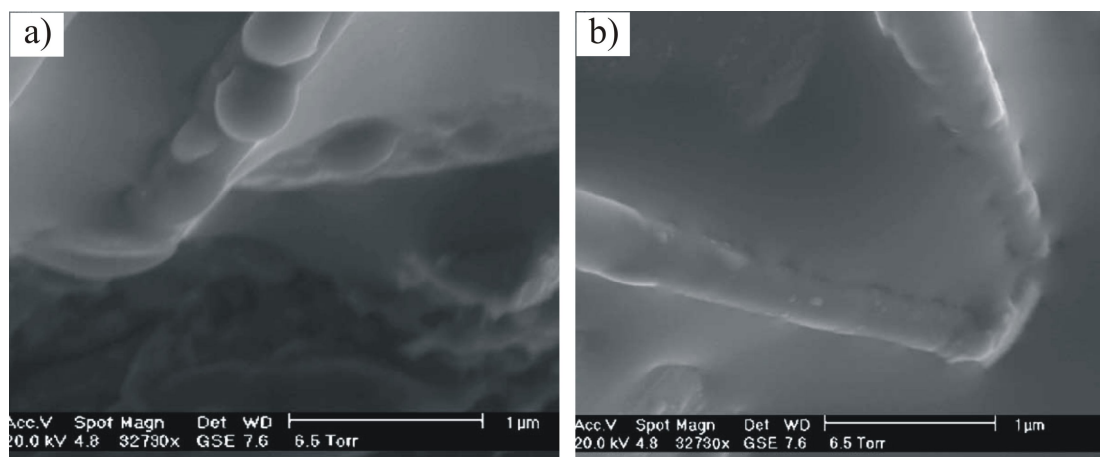
Obr. 38 Nanovláknenná vrstva modifikovaná přímo na elektrodě, při výkonu RF 50 W: a) snímek SEM; b) diagram ukazující frekvence výskytu nanovláken s určitým průměrem ve zkoumané oblasti nanovláknenné vrstvy [111].

Z výše uvedených obrázků lze konstatovat, že použití RF plazmy s výkonem 50 W mělo za následek významnou redukci (dokonce 50%) průměru jednotlivých nanovláken a redukci počtu nanovláken v analyzovaných oblastech snímků SEM. Autoři také poznamenali větší rychlost leptání vzorků, které byly umístěny přímo na elektrodě RF.

Wei se spolupracovníky [112] popisuje možnost modifikací nanovláken vyrobených metodou elektrostatického zvlákňování z roztoku polyamidu (PA6) s použitím kyslíkové plazmy RF. Autoři článků potvrzují vliv RF plazmy na morfologie povrchu nanovláken, což je znázorněno na Obr. 39. V důsledku působení plazmy se povrch nanovláken stává drsný. Bylo také zjištěno, že delší doba plazmové modifikace vedla k zvětšení specifického povrchu nanovláken.



Obr. 39 Snímky AFM nanovláken vyrobených z PA6: a) nemodifikované; po plazmatické modifikaci b) v době 60 s, c) v době 300 s [112].



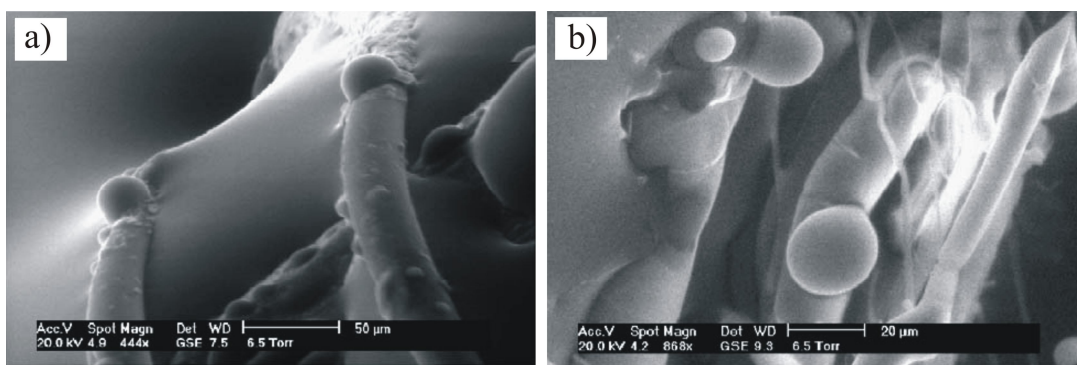
Obr. 40 Snímky ESEM, smáčivost nanovláken vyrobených z PA6: a) nemodifikované; b) po plazmatické modifikaci v době 60 s [112].

Autoři článku [112] se dále věnovali zkoumání smáčivosti polymerních nanovláknenných vrstev. Výsledky získané pomocí environmentální rastrovací elektronové

mikroskopie (ESEM – ang. Environmental Scanning Electron Microscope) ukázaly, že modifikace v kyslíkové plazmě vede k hydrofobizaci nanovláčenného materiálu (Obr. 40).

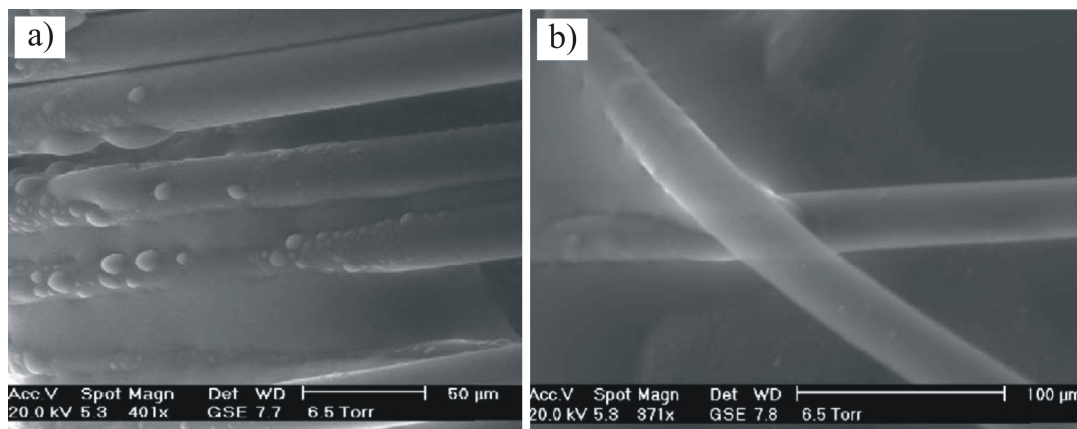
Wei v další publikaci [113] zkoumal vliv kyslíkové plazmy na vlastnosti polypropylenových (PP) mikrovláken vyrobených metodou needlepunch (NP) a nanovláken vyrobených metodou rozfukování taveniny polymeru (MB, ang. melt-blown). Získané výsledky ESEM (Obr. 41, 42, 43) potvrzují hydrofilní vlastnosti modifikovaných vzorků.

Autoři článku nepopisují rozdíly ve smáčivosti modifikovaného materiálu v závislosti na metodě jeho vytvoření, zdůrazňují fakt, že vzorky modifikované za delší dobu se projevovaly zvýšenou hydrofilitou.

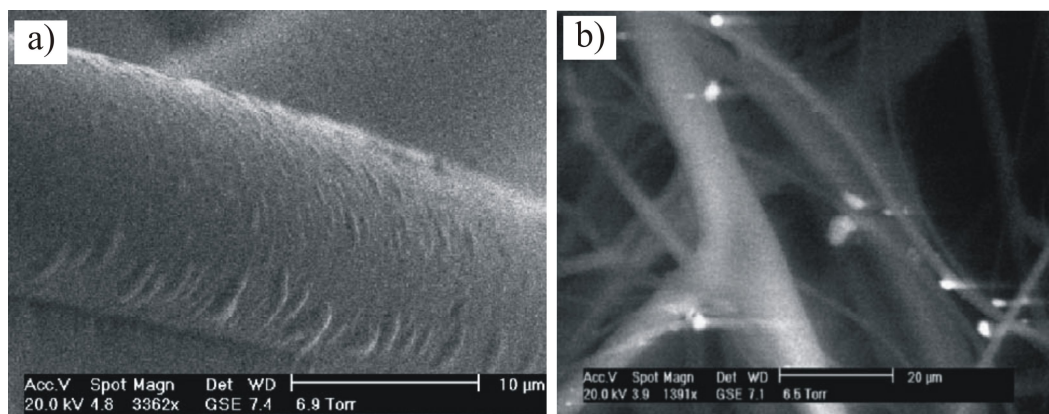


Obr. 41 Snímky ESEM smáčivosti nemodifikovaných vláken vyrobených z PP metodou:

a) needlepunch; b) melt-blown [113].

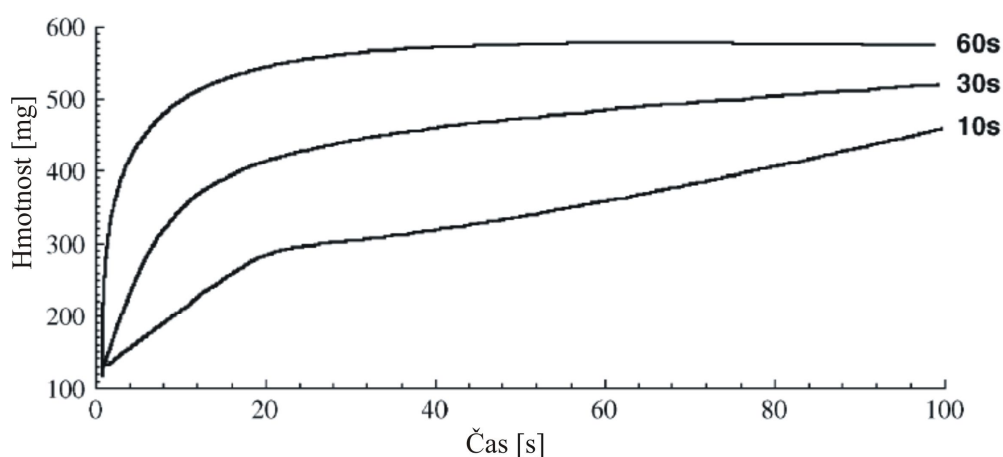


Obr. 42 Snímky ESEM smáčivosti vláken vyrobených z PP metodou needlepunch modifikovaných pomocí kyslíkové plazmy po dobu: a) 10 s; b) 60 s [113].

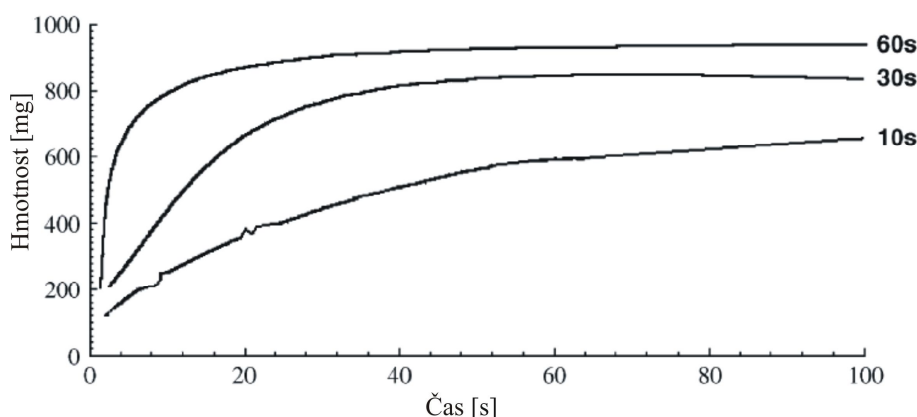


Obr. 43 Snímky ESEM smáčivosti vláken vyrobených z PP metodou melt-blown modifikovaných pomocí kyslíkové plazmy po dobu: a) 10 s; b) 60 s [113].

Ve stejném článku autoři analyzují smáčivost nanovláknenných vrstev PP pomocí metody dynamické absorpce. Výsledky zkoumání (obr. 44, 45), stejně jako v případě ESEM, potvrzují možnost hydrofilizace polymerních vláknenných vrstev pomocí kyslíkové plazmy (nemodifikované vzorky neabsorbovaly vodu). Ke všemu tyto výsledky ukazují závislost mezi absorpcí vody, metodou vytvoření a dobou plazmové modifikace polymerních vláken. Silnějšími hydrofilními vlastnostmi se charakterizovala vláknenná vrstva vyrobená pomocí metody melt-blown. Tato metoda umožňuje vytvoření vláknenné vrstvy, která se charakterizuje větší pórovitostí (větší počet volných prostorů mezi vlákny) a také menšími rozměry pórů. Podle autorů menší rozměry pórů zintenzivňují kapilární efekt uvnitř vláknenných struktur. Autoři také zdůrazňují fakt, že vzorky modifikované plazmou po delší dobu absorbovaly více vody.

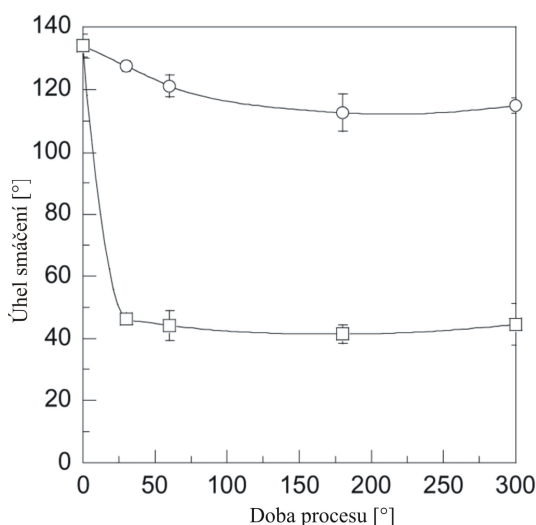


Obr. 44 Adsorpce vody vzorků vyrobených z PP pomocí metody needlepunch modifikovaných kyslíkovou plazmou za dobu 60, 30 a 10 s [113].

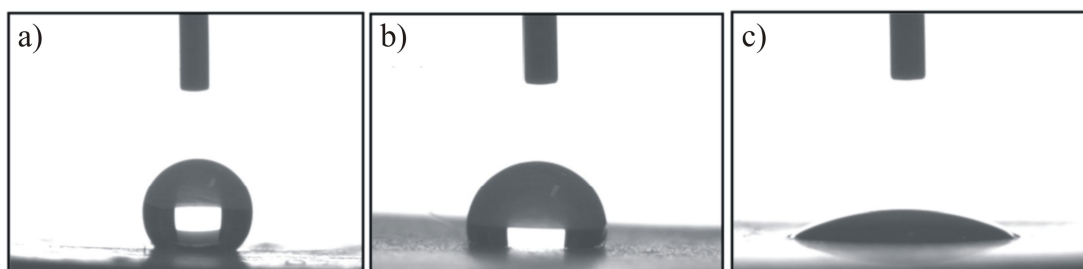


Obr. 45 Adsorpce vody vzorků vyrobených z PP metodou melt-blown modifikovaných kyslíkovou plazmou za dobu 60, 30 a 10 s [113].

Vliv doby procesu plazmové modifikace na smáčivost polymerní nanovlákněné vrstvy byl také zkoumán týmem pod vedením Parka [114]. V tomto případě byla použita plazma RF buzená v kyslíku a amoniaku. Vzorky nanovlákněné vrstvy byly vyrobeny pomocí elektrostatického zvlákňování z kopolymeru kyseliny mléčné a glykolové (PLGA). Plazmové procesy měli za následek větší smáčivost modifikovaných vzorků. Výsledky testů ukazují silnější vliv amoniaku na smáčivost polymerních nanovlákněných vrstev (Obr. 46, 47). Z analýzy Obr. 46 lze konstatovat, že delší doba plazmové modifikace při použití kyslíkové plazmy mírně ovlivňuje smáčivost vzorků. Modifikace nanovlákněné vrstvy PLGA plazmou buzenou v amoniaku po prvních 30 s měla za následek významnou redukci úhlu smáčení. Delší doba modifikace jen mírně ovlivňovala smáčivost modifikované nanovlákněné vrstvy.

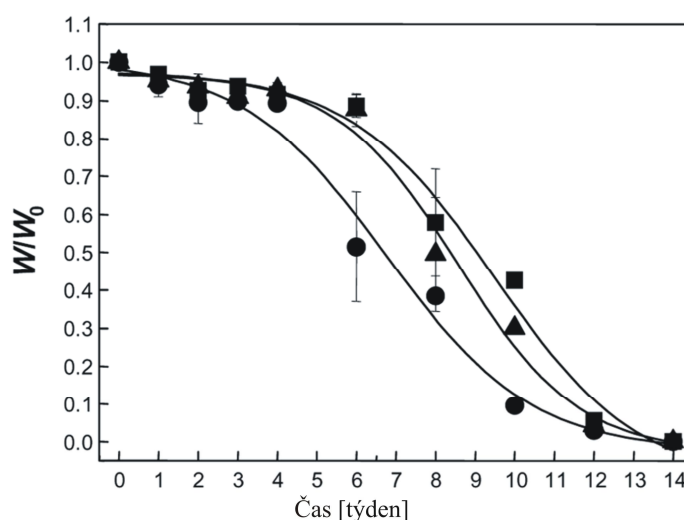


Obr. 46 Závislost úhlu smáčení na době plazmové modifikace nanovlákněné vrstvy PLGA:
□ plazma buzená v amoniaku , ○ kyslíková plazma [114].



Obr. 47 Snímky kapky vody na povrchu nanovlákněné vrstvy PLGA: a) vzorek nemodifikovaný plazmou; vzorky po modifikaci b) v kyslíkové plazmě, c) v plazmě buzené v amoniaku, doba procesu - 300 s [114].

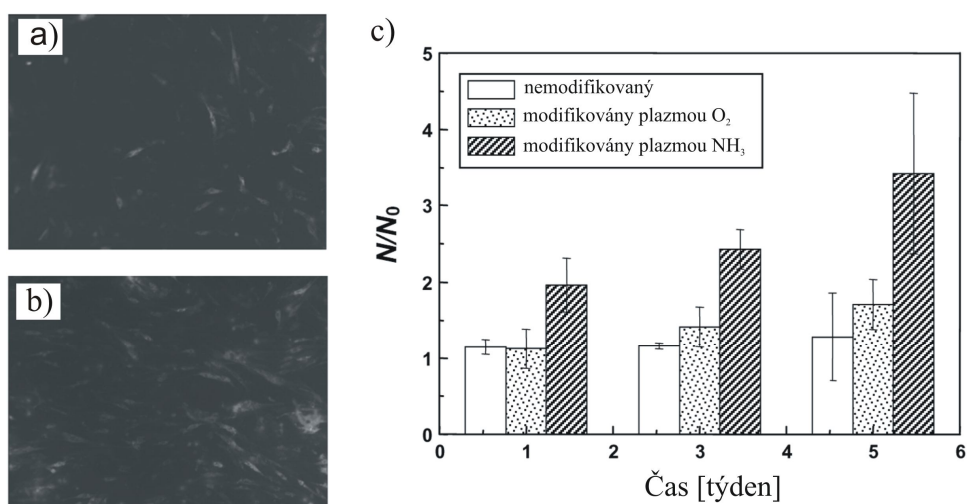
Ve stejné publikaci [114], Parkův tým prezentuje výsledky degradace nanovlákněných vrstev PLGA zkoumaných in vivo. Modifikované a nemodifikované plazmové vzorky byly ponořeny do fyziologického roztoku (PBS) za přesně definovaných podmínek. Po určité době inkubace byla určována hmota vysušených vzorků a tyto hodnoty byly srovnávány s hmotou vzorků neinkubovaných s určením stupně degradace. Výsledky těchto zkoumání jsou uvedeny na Obr. 48.



Obr. 48. Výsledky zkoumání degradace in vivo v roztoku PBS nanovlákněné vrstvy PLGA: nemodifikovaná plazmou ■, modifikovaná kyslíkovou plazmou ●, pomocí plazmy buzené v amoniaku ▲; čas plazmové modifikace – 30 s [114].

Jak vyplývá z analýzy (Obr. 48), plazmová modifikace nanovlákněné vrstvy PLGA podstatně ovlivňuje degradaci tohoto materiálu v podmínkách in vivo. Vzorky modifikované v kyslíkové a amoniakové plazmě rychleji degradovali v roztoku PBS v porovnání se vzorky nemodifikovanými. Tento fakt autoři popisují tím, že vzorky modifikované ve změněných druzích plazmy se charakterizovaly vyšší hydrofilitou. Vhodná přestavba (degradace) polymerních nanovlákněných vrstev v podmínkách in vivo je velmi důležitá z hlediska

aplikace tohoto materiálu ve tkáňovém inženýrství. Pro vhodný rozvoj buněk daného druhu tkání na povrchu polymerního implantátu je velmi důležitý stav materiálu. Park v další části článku [114] prezentuje výsledky adheze a rozvoje buněk myších fibroblastů na povrchu nanovlákněné vrstvy PLGA modifikované a nemodifikované plazmou. Výsledky zkoumání adheze (Obr. 49 a, b) ukazují, že buňky fibroblastu se charakterizovaly lepší adhezí na povrch nanovlákněných vrstev modifikovaných plazmou. Nejlepší adheze byla zpozorována v případě vzorků modifikovaných v amoniakové plazmě. Podobné výsledky byly získány ze zkoumání rozvoje fibroblastu na povrchu analyzovaných vzorků. Jak je znázorněno na obr. 49 c, fibroblasty se nejlépe rozmnožovaly na nanovlákněné vrstvě PLGA modifikované pomocí plazmy buzené v amoniaku.



Obr. 49 Výsledky zkoumání adheze myších fibroblastů do povrchu nanovlákněné vrstvy PLGA: a) nemodifikované plazmou b) modifikované pomocí plazmy buzené v amoniaku; c) rozvoj fibroblastů v 1, 3 a 5 dni pěstování na povrchu nanovlákněné vrstvy nemodifikované a modifikované plazmou [114].

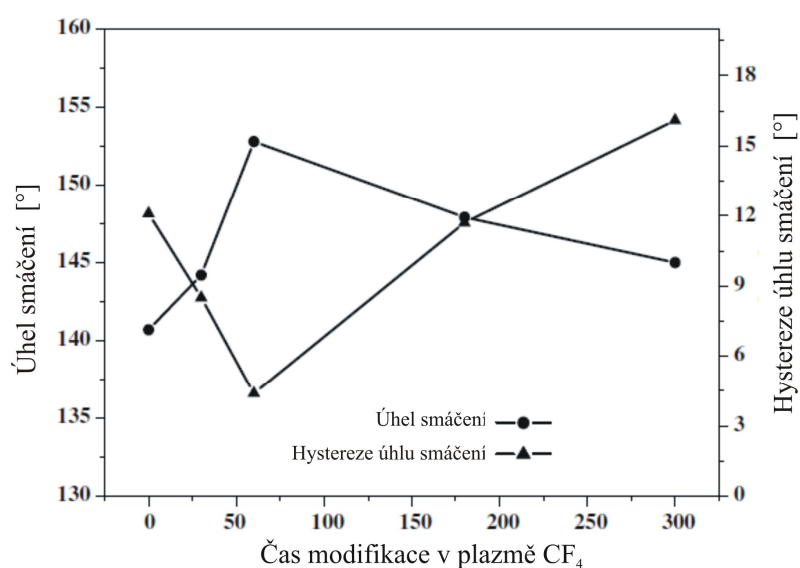
Shrňme-li výše uvedené úvahy, je možné konstatovat, že polymery modifikované pomocí plazmy buzené v kyslíku a amoniaku získávají silnější hydrofilní vlastnosti. Takto modifikovaný materiál rychleji degraduje v podmínkách *in vivo*. Hydrofilní charakter polymerních nanovlákněných vrstev dále zlepšuje rozvoj živočišných buněk. Tyto buňky se rozvíjí daleko hůře na hydrofobních površích.

V plazmových procesech modifikací polymerních nanovláken hraje velmi důležitou roli druh použitého plynu. Použití kyslíku nebo amoniaku způsobuje zvýšení hydrofilních vlastností, jehož důvodem jsou výše uvedené příklady. Použití tetrafluorometanu (CF_4) působí opačný efekt. V odborné literatuře lze najít články, které popisují použití tohoto plynu

k plazmatické modifikaci polymerů. Rozklad plynu CF_4 v plazmě má za následek vznik atomu a iontu fluoru. V důsledku jejich reakce s polymerem dochází k fluorizaci modifikovaného povrchu. Takto modifikovaný materiál se charakterizuje silnějšími hydrofobními vlastnostmi [115]. Yoon a jeho spolupracovníci [116] popisují možnost využití plazmy RF buzené v CF_4 s cílem hydrofobizace nanovlákněné vrstvy vyrobené pomocí elektrostatického zvlákňování celulózy. Autoři článku analyzovali vliv doby plazmové modifikace na úhel smáčení a hystereze smáčení pro modifikované vzorky. Výsledky tohoto zkoumání jsou uvedeny na Obr. 50.

Hystereze smáčení je rozdíl mezi hodnotou rostoucího úhlu smáčení Θ_a (ang. advancing contact angle) a hodnotou klesajícího úhlu smáčení Θ_r (ang. receding contact angle). Úhel Θ_a se určuje postupným přidáváním tekutiny ke kapce umístěné na povrchu zkoumaného vzorku. V důsledku přidávání tekutiny se úhel smáčení Θ zvětšuje do určité hraniční hodnoty, po jejímž překročení náhle klesá. Úhel Θ určený tímto způsobem je označován jako rostoucí úhel smáčení Θ_a . Stupňové odebrání tekutiny z kapky zmenšuje úhel Θ až do hraniční hodnoty, po jejímž překročení náhle stoupá. Úhel Θ určený tímto způsobem je označován jako klesající úhel smáčení Θ_r [117].

Hysterezi smáčení lze také určit jiným způsobem, ve kterém je na povrchu zkoumaného vzorku umístěna kapka tekutiny. Zkoumaný vzorek mění svůj úhel naklonění, v důsledku čehož, se kapka tekutiny začne pohybovat. V tomto případě hraniční úhel smáčení před kapkou je rostoucí úhel smáčení Θ_a a je větší než hraniční úhel Θ za kapkou (klesající úhel smáčení Θ_r) [117].



Obr. 50 Vliv doby plazmové modifikace na úhel smáčení a hysterezi smáčení pro nanovlákněnou vrstvu vyrobenou na bázi celulózy [116].

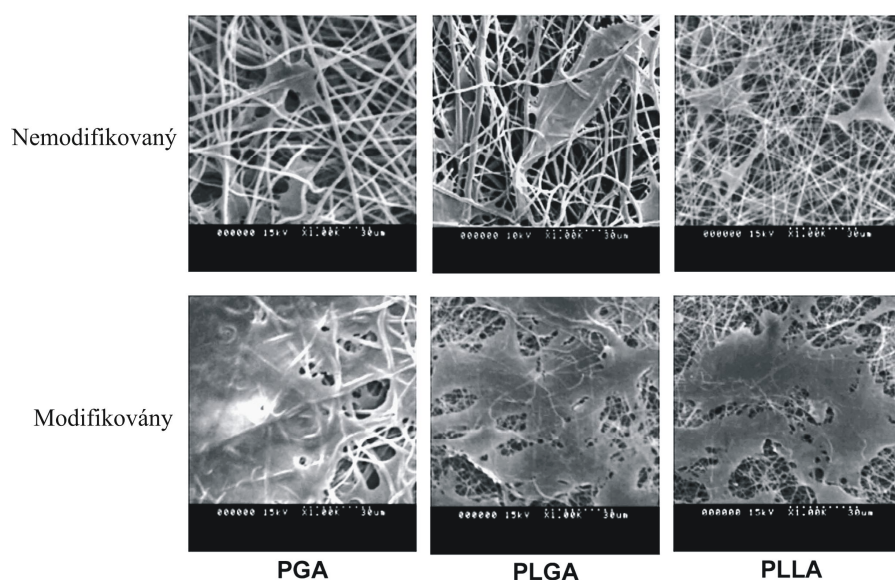
Jak vyplývá z Obr. 50, úhel smáčení pro modifikovaný vzorek získal maximální hodnotu po čase modifikace cca 60s a ve stejném čase získává hystereze smáčení minimální hodnotu. Delší plazmová modifikace měla za následek snížení úhlu smáčení a zvýšení hystereze smáčení. Podle autorů lze toto vysvětlit leptáním, které se při delších časech modifikace stává dominantním jevem, v důsledku čehož dochází k odstranění atomů fluoru z povrchu modifikovaného materiálu.

Plazmové procesy mohou být použity bezprostředně k modifikaci polymerních nanovláknenných vrstev. V tomto případě je materiál modifikován pomocí plazmy buzené v určitém druhu plynu. Rozvoj této metody je založen na modifikaci polymeru v určitém plynu, poté se do reakční komory přidává další činidlo, které je rozloženo v plazmových procesech. Použití dalšího činidla má za cíl vytvořit na povrchu modifikovaného materiálu aktivní funkční skupiny, například karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$). Pro tuto etapu plazmového procesu se v odborné literatuře používá pojem „štěpení“ (ang. *grafting*). Přítomnost funkčních skupin $-\text{COOH}$ na povrchu polymerní nanovláknenné vrstvy má za následek její silnější hydrofilní vlastnosti, což bylo potvrzeno vědeckým týmem Parka [118]. Autoři článku ve své studii použili RF plazmu buzenou v kyslíku. Dalším činidlem přidávaným do komory během procesu byla odpařena kyselina akrylová (AA ang. *acrylic acid*). K testování byly použity vzorky nanovláknenných vrstev vyrobených pomocí elektrostatického zvlákňování z následujících polymerů: PLGA, polyglykolid (PGA), poly-L-mlečná kyselina (PLLA). Modifikované a nemodifikované vzorky byly charakterizovány pomocí testu smáčivosti, jejich výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

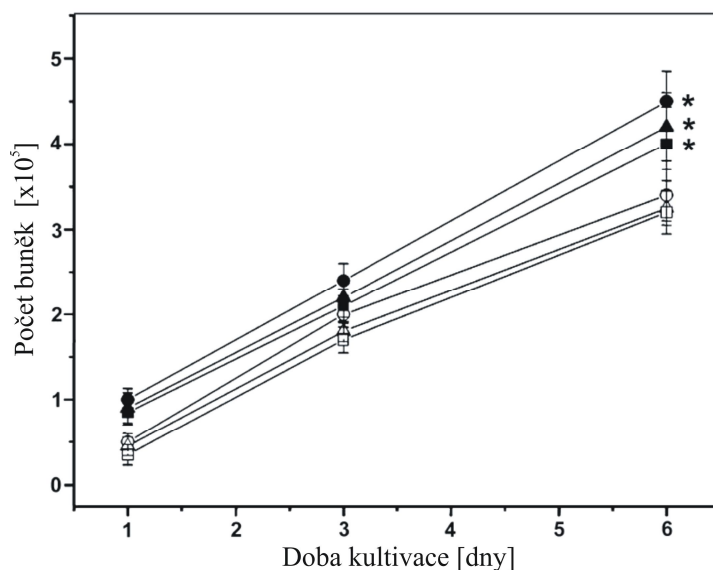
Tabulka 5 Výsledky smáčivosti nanovláknenných vrstev modifikovaných v kyslíkové plazmě s přidáním odpařené kyseliny akrylové, N-nemodifikovaná, M- modifikována nanovláknenná vrstva [118].

druh nanovláknenné vrstvy	PGA		PLGA		PLLA	
stav nanovláknenné vrstvy	N	M	N	M	N	M
úhel smáčení [°]	61±1,5	37±1,0	71±1,2	42±0,9	75±1,8	45±1,4

Výsledky zkoumání, uvedené v tabulce 5, ukazují významný vliv -COOH skupiny na smáčivost polymerních nanovláknenných vrstev. Přítomnost těchto skupin na povrchu vzorků způsobí jejich silnější hydrofilní vlastnost. V další fázi zkoumání, tým Parka analyzoval biologické vlastnosti testovaných nanovláknenných vrstev. Tyto studie se týkaly možnosti kolonizace nanovláknenných materiálů buňkami fibroblastů. Výsledky testů jsou uvedeny na Obr. 51, 52.



Obr. 51 Snímky SEM buněk fibroblastů kultivovaných na povrchu modifikovaných a nemodifikovaných polymerních nanovláknenných vrstev; doba kultivace 24 hodin [118].



Obr. 52 Stupeň proliferace buněk fibroblastů na povrchu nanovláknenných vrstev v určitých časových intervalech kultivace buněk: ○-nemodifikovaná vrstva PGA, ●-modifikovaná vrstva PGA, △ - nemodifikovaná vrstva PLGA, ▲ - modifikovaná vrstva PLGA, □ - nemodifikovaná vrstva PLLA, ■ - modifikovaná vrstva PLLA [118].

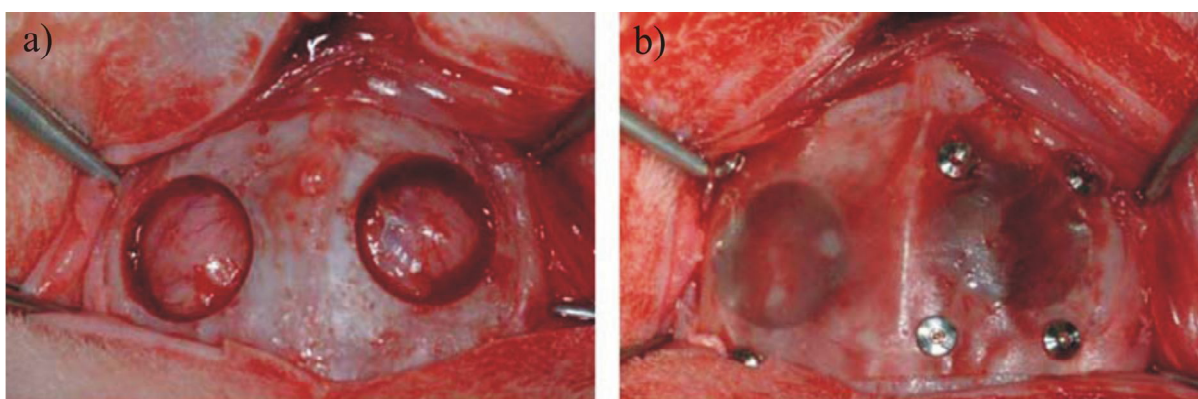
Výsledky ukazují, že povrchy polymerních vzorků se vyznačují zvýšenou smáčivostí získanou v důsledku plazmové modifikace, fibroblasty se množily výrazně intenzivněji.

4. Příklady aplikací polymerních nanovláknenných vrstev

Specifické vlastnosti polymerních nanovláknenných vrstev (vysoká pórovitost, vysoký specifický povrch, propustnost pro plyny) umožňují jejich použití v mnoha aplikacích. V odborné literatuře lze najít články, které popisují možné využití tohoto materiálu v různých oblastech. Z velké části se jedná o aplikace z oblasti biomedicíny. Některé z možných aplikací polymerních nanovláknenných vrstev budou popsány níže.

4.1 Regenerace kostní tkáně

Jednou z hlavních složek kostí jsou osteoblasty. Tyto buňky jsou zodpovědné za růst a srůstání (remodelace) kostní tkáně [119]. Studie týkající se proliferace osteoblastů na povrchu polymerních nanovláken byly široce dokumentovány. V tomto případě se používají nanovláknena ze syntetických, biodegradabilních polymerů, jakými jsou např. PCL, PGA, PLGA [120, 121, 122]. Pro regeneraci kostní tkáně jsou také používána nanovláknena na bázi přírodních polymerů, např.: kolagen/PLGA, chitosan/PEO [123, 68]. Jiné materiály, které se používají v této oblasti, jsou nanokompozity v podobě polymerních nanovláken a hydroxyapatitu. Tyto materiály mohou být založeny na přírodních polymerech chitosan/HAp [124] a syntetických PLGA/HAp [125]. Vědecké publikace informují rovněž o možnosti vyplnění kostních defektů pomocí nanovláken na bázi hedvábí (Obr. 53) [126].



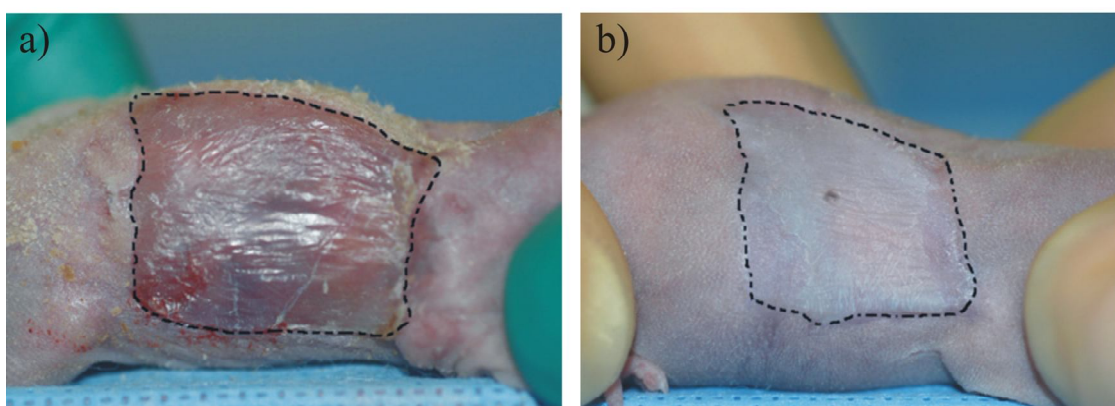
Obr. 53 Fragment králičí kosti s viditelnými vadami: a) před implantací, b) po implantaci
hedvábné nanovláknenné vrstvy [126].

4.2 Regenerace tkáně chrupavky

Konce kostních kloubů jsou pokryty hustou pojivovou tkání, které se říká chrupavka. Jednou z jejích základních buněk jsou chondrocyty [127]. Hlavním úkolem chrupavky je absorpce mechanické energie, rovnoměrné rozložení zatížení na povrchu spolupracujících kostí a zajištění nízkého koeficientu tření mezi nimi [128]. Kloubní chrupavka není bezprostředně zásobována krví a neobsahuje nervová zakončení, proto je její regenerační schopnost výrazně omezena. Již řadu let se zkoumá možnost léčby tohoto typu poranění pomocí nanovláknenných materiálů vyrobených ze syntetických polymerů, např. polyhydroxybutyrát co-hydroxyvalerát (PHBV) [129] a přírodních polymerů např. kolagen [128].

4.3 Regenerace kožní tkáně

Kůže je nejrozsáhlejší tkáň, která pokrývá téměř celý povrch lidského těla. Odděluje vnitřní organismus od okolního prostředí. Působí jako mechanická bariéra pro patogeny. V procesech regenerace kůže hrají velmi důležitou roli buňky fibroblastů [130]. Známé jsou příklady týkající se možnosti proliferace buněk fibroblastů na povrchu nanovláknenných vrstev vyrobených ze syntetických polymerů, jako např. PLGA [131]. V regeneraci kožních tkání hrají důležitou roli také nanovláknenné materiály vytvořené z přírodních polymerů. Obrázek 54 ukazuje kolagenní nanovláknennou vrstvu použitou k regeneraci části myší kůže [132].



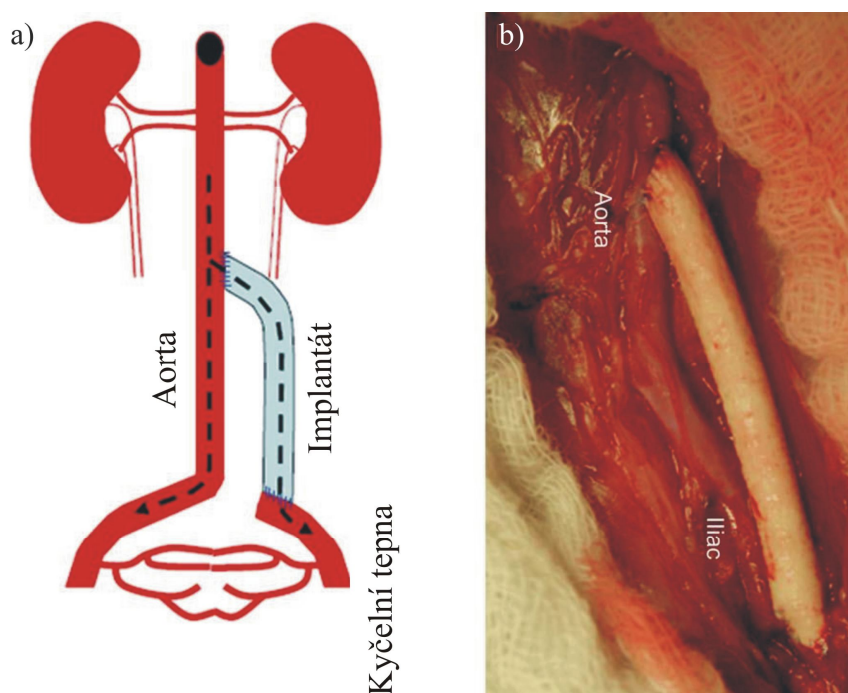
Obr. 54 Kolagenní nanovláknenná vrstva použitá k regeneraci myší kůže: a) 2 týdny, b) 8 týdnů po implantaci [132].

4.4 Kardiologické aplikace

V případě cévních implantátů jsou velkým problémem zejména implantáty o průměru menším než 6mm. Průtok krve skrze implantát s tak malým průměrem je poměrně pomalý.

Tím se prodlužuje kontaktní čas cévní stěny s krevními destičkami, což může vést k jejich aktivaci. Výsledkem toho je vznik krevní sraženiny, jejímž následkem může být uzavření krevní cévy [133]. Takové reakce krve s umělou cévou jsou z velké části dány tím, že na jejich vnitřním povrchu neexistují endoteliální buňky. Tyto buňky hrají důležitou roli při udržování průchodnosti krevních cév, brání adhezi a aktivaci krevních destiček [134].

Problém proliferace endoteliálních buněk na povrchu polymerních nanovláknenných vrstev byl řešen v mnoha publikacích. Vědecké studie potvrdily rozvoj endoteliálních buněk na povrchu hedvábných nanovláknenných vrstev [135]. Pozitivní výsledky byly také získány při použití nanovláken vyrobených ze syntetických polymerů, např. polyethylentereftalát (PET) [134], a nanovláken na bázi přírodních polymerů, např. kolagen/elastin/PLGA [136]. In vivo studie s použitím implantátu vyrobeného z polymerů PCL/kolagen ukázaly možnost použití tohoto materiálu v implantaci krevních cév [137]. V tomto případě byl umělý implantát použit k provedení rekonstrukce kyčelní aorty u králíka (Obr. 55).



Obr. 55 Rekonstrukce kyčelní aorty u králíka vyrobené z nanovláknenného materiálu PCL/kolagen: a) schéma cévního spojení, b) snímek implantátu uvnitř králíka [137].

4.5 Filtrační aplikace

Veškeré druhy filtračních soustav jsou v dnešní době používány ve všech oblastech lidského života. Filtry na bázi polymerních nanovláken mají uplatnění ve filtraci plynů a kapalin už téměř 20 let [138]. Jejich uplatnění je i v biomedicínských aplikacích. Vědec Lee

se spolupracovníky [139] popisuje využití polymerních nanovláken při dialýze krve. V tomto případě je nanovláčenná vrstva důležitým prvkem pro dialyzátor, je nedílnou součástí čipového průtokoměru.

Další možností použití polymerních nanovláken je materiál pro krytí ran. Hlavním úkolem obvazu je vytvořit optimální podmínky pro hojení ran. Z hlediska tkáňového inženýrství je to spojeno s proliferací biologických buněk zodpovědných za rekonstrukci pojivových tkání. Tyto procesy mohou být zpomaleny infekcí ran. Z toho vyplývá druhá funkce obvazu jako ochrany proti vnějším škodlivým faktorům v podobě mikrobů. Dále musí obvaz zajistit vhodnou prodyšnost mezi ránou a okolním prostředím [140]. Z hlediska specifické struktury jsou polymerní nanovláčka výborným filtrem. Chrání ránu před škodlivým působením mikrobů, současně jsou prodyšné, a proto splňují nutné požadavky na materiál pro krytí ran [141].

Přítomnost mikroorganismů v ovzduší je jedním z důvodů, proč je třeba vyvinout nové filtrační materiály. Nutnost filtrace vzduchu vyplývá z faktu, že může být nositelem jiných nebezpečných chorobotvorných činitelů. Vývoj nanotechnologií je spojen se vznikem nových ohrožení. Současně se zkoumá reakce živého organismu na nanočástice [142]. Výsledky zkoumání nepotvrzují zatím jednoznačným způsobem negativní vliv nanočástic na živý organismus. Nicméně, vědci se shodují, že je potřeba vytvořit vhodná ochranná opatření. Jedním z možných postupů je použití filtrů na bázi polymerních nanovláken. Tento druh materiálů byl testován týmem vědce Yuna [143]. V této práci vědci zkoumali účinnost filtrace částic aeorolu NaCl přes nanovláčennou vrstvu vyrobenou z PAN. Výsledky zkoumání potvrdily schopnost materiálu odfiltrovat nanočástičky NaCl o velikosti menší, než 80nm.

Polymerní nanovláčka se také používají pro filtraci kapalin. Velkým problémem při filtraci vody jsou kovové ionty. Tento problém byl vyřešen podle vědce Ki [144]. Autoři článku popisují možnost použití nanovláken na bázi hedvábí a keratinu. Základním prvkem keratinu jsou různé druhy aminokyselin, včetně aminokyselin s hydrofilními vlastnostmi. Podle autorů tyto studie potvrzují, že hydrofilní aminokyseliny mají silnou afinitu k iontům kovů. V průběhu zkoumání byly testovány vzorky z čistého hedvábí a hedvábí s keratinem. Nanovláčka s příměsí keratinu měla lepší filtrační účinnost při filtraci měděných iontů z vodného roztoku.

4.6 Senzory na bázi polymerních nanovláken

V současné době jsou běžně používány senzory pro detekci nebezpečných chemických látek, podílí se na řízení průmyslových procesů, jsou důležitým nástrojem v lékařské diagnostice. Podstatná funkce senzorů je detekce, měly by se charakterizovat vysokou citlivostí, selektivitou a krátkým časem reakce. Parametry jsou založeny na použitém materiálu senzoru. Pro získání vhodné citlivosti a doby reakce se vyžaduje pórovitá struktura povrchu materiálu [145]. Touto vlastností se charakterizují polymerní nanovlákněné struktury. Možnost použití senzorů pro měření plynů je široce zkoumána. V práci [146] jsou ukázány výsledky výzkumu týkající se např. nanovláken z polyanilinu (PANI).

Výše popsané příklady použití poukazují na velký potenciál pro budoucí aplikace polymerních nanovláken. Z toho důvodu se všechny výzkumy těchto materiálů zdají být opodstatněné.

II. CÍL A TEZE PRÁCE

Práce týkající se použití uhlíkových vrstev vytvořených metodou RF PACVD z metanové plazmy pro biomedicínské aplikace jsou prováděny na Zakładzie Inżynierii Biomedycznej Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej v Polsku od 80. let minulého století. Výsledky provedených zkoumání ukázaly možnost použití uhlíkových vrstev jako „činitele“ zvětšující úspěšnost aplikace ocelového implantátu [10, 147, 148]. V Zakładzie Inżynierii Biomedycznej PŁ jsou v současnosti prováděny výzkumy s cílem aplikace uhlíkových vrstev na medicínských implantátech, vyrobených z polymerních materiálů [149, 150]. Zvláštním typem polymerního materiálu je nanovlákněná vrstva vytvořená pomocí metody Nanospider. Tato technologie byla zpracována na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci [32] a je v současnosti používána firmou ELMARCO s.r.o. pro průmyslovou výrobu tohoto materiálů. Specifické vlastnosti polymerních nanovláken: pórovitost, malý průměr vláken (od několika desítek nanometrů do několika mikrometrů), propustnost pro plyny, umožňují jejich použití v biomedicíně. V odborné literatuře lze najít články popisující modifikace polymerních nanovláken pomocí plazmy buzené v kyslíku nebo amoniaku, s cílem zlepšení jejich biologických vlastností [19]. V současnosti je málo publikovaných poznatků týkajících se použití metanové plazmy v modifikaci biologických vlastností polymerních vláken.

Tyto skutečnosti vedly autora této práce k formulaci následující teze:

Možnost použití metody Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition k modifikaci polymerní nanovlákněné vrstvy, vyrobené metodou Nanospider, s cílem změny biologických vlastností.

Na základě teze byl specifikován cíl práce:

Vytvoření uhlíkovo-polymerního nanokompozitu na bázi nanovlákněné vrstvy vyrobené metodou Nanospider pro medicínské aplikace při použití technologie **RF PACVD**.

Specifikovaný cíl práce bude realizován v následujících etapách:

1. Naprojektování a zprovoznění stanoviště pro vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD.
2. Volba vhodného polymeru a vytvoření polymerních nanovláken pomocí metody Nanospider.
3. Volba vhodných parametrů pro vytvoření uhlíkových vrstev na povrchu polymerní nanovlákněné vrstvy metodou RF PACVD.

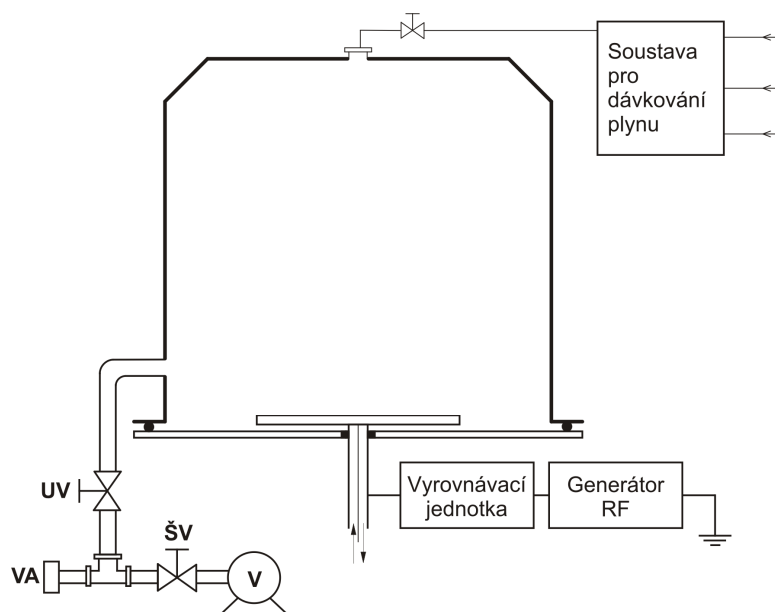
4. Analýza vybraných fyzikálně-chemických a biologických vlastností
modifikované nanovláknenné vrstvy.

III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Stanoviště pro vytváření uhlíkových vrstev

Pro návrh stanoviště byly použity poznatky vědeckého týmu ze Zakladu Inżynierii Biomedycznej Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej v Polsku. Realizace stanoviště RF PACVD byla provedena firmou PREVAC Sp. z o.o. v Polsku. Jedním ze základních úkolů autora práce byla koordinace a zprovoznění plazmového stanoviště na katedře Materiálů Technické univerzity v Liberci.

Pro dosažení cíle práce bylo naprojektováno a zprovozněno stanoviště k vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD. Schéma plazmového stanoviště je uvedeno na Obr. 56.



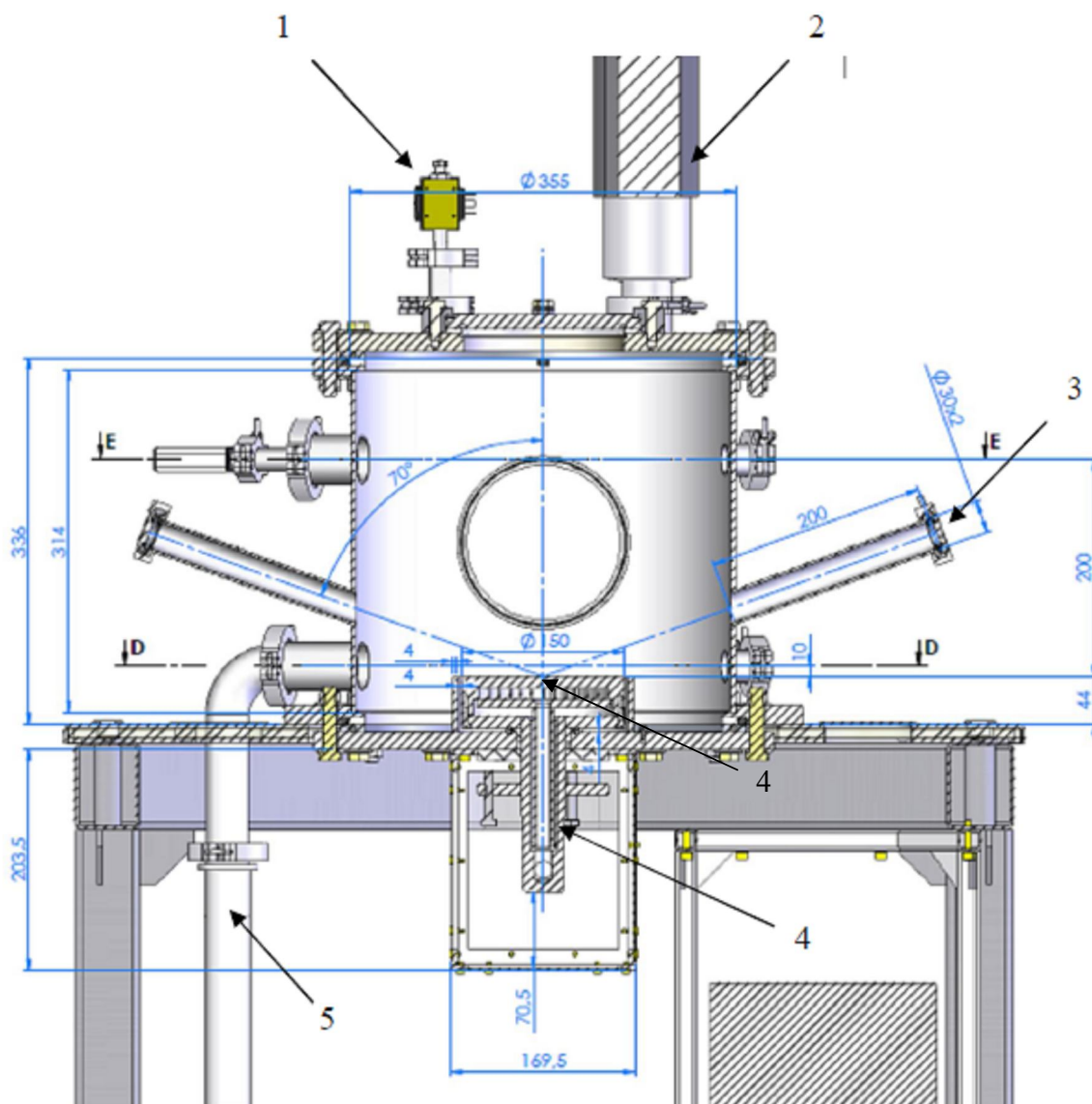
Obr. 56 Schéma stanoviště pro vytváření uhlíkových vrstev metodou rozkladu metanu ve vysokofrekvenční plazmě RF PACVD; (UV – uzavírací ventil; VA- vakuometr; ŠV - škrťací ventil; V - vývěva).

Základní součásti stanoviště:

1. Vakuová komora;
2. Soustava zdroje energie o radiové frekvenci;
3. Vakuová soustava;
4. Soustava pro dávkování plynu.

5.1.1 Vakuová komora

Pro dosažení cíle práce byla neprojektována a zhotovena vakuová komora o následujících vnitřních rozměrech: průměr 345 mm a výška 340 mm. Komora je uzavřena shora deskou, ve které jsou umístěny tři příruby NW 40 a jedna příruba NW 25. Na jedné přírubě NW 40 byl umístěn odvětrávací ventil a druhá byla použita pro přivedení pracovních plynů do komory. V centrální části horní desky bylo umístěno vakuové připojení ISO-K 160, které může být využito při modernizaci stanoviště magnetronem. Stejné připojení ISO-K 160 je umístěno v zadní části komory a může být v budoucnosti využito k připojení difuzní nebo turbo molekulární vývěvy. Na bočních stěnách válcové komory bylo umístěno několik přírub umožňujících připojení zařízení k diagnostice plazmy (na jedné straně byly umístěny čtyři příruby NW 40 a na druhé čtyři příruby NW 25). Důležité byly dvě příruby NW 25 umístěné pod úhlem 70° od svislé osy elektrody, které umožňují diagnostiku plazmy v bezprostřední blízkosti elektrody, kam se umísťují modifikované vzorky. V přední části komory jsou dveře o průměru 250 mm uzavírající vnitřní prostor. Ve dveřích bylo umístěno sklo o průměru 110 mm umožňující pozorování jevů vznikajících během plazmové modifikace. Jedna z přírub NW 40 umístěná v dolní části komory sloužila k připojení vakuového systému. Schéma vakuové komory je uvedené na Obr. 57.

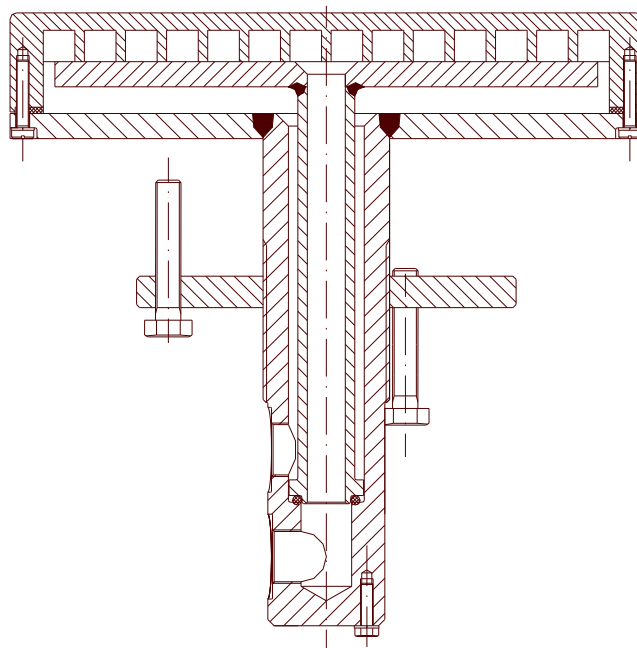


Obr. 57 Schéma vakuové komory plazmového stanoviště RF PACVD (pohled zepředu):

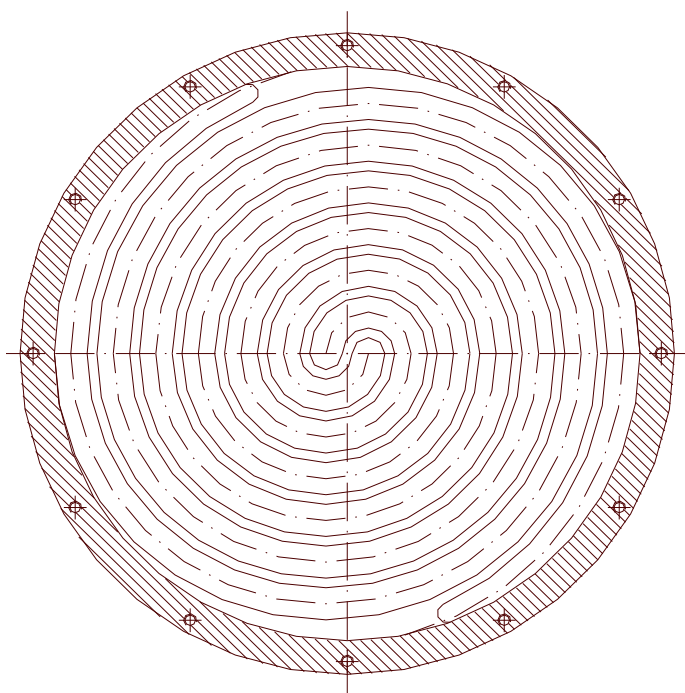
- 1 – Odvzdušňovací ventil, 2 – uzavírací ventil, 3 – boční příruba, 4 – elektroda RF,
5 – spojení s vakuovou soustavou.

Důležitou součástí komory je vysokofrekvenční elektroda umístěná v dolní části komory reaktoru. Elektroda je připojena k radiofrekvenčnímu generátoru, schéma elektrody je uvedeno na Obr. 58.

a)

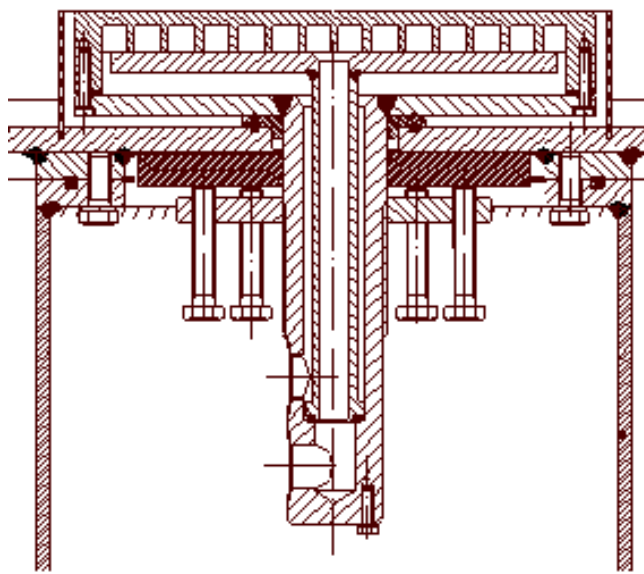


b)



Obr. 58 Elektroda stanoviště RF PACVD: a) pohled v řezu; b) pohled na horní část elektrody s chladicími kanály.

Elektroda byla navržena tak, aby bylo zajištěno nejrovnoměrnější odvádění tepla z celého jejího povrchu. Aby bylo dosaženo tohoto cíle v horní části elektrody, byla frézována do spirály (Obr. 58b), v níž protéká chladicí voda. Pro správný provoz stanoviště bylo nutné zajistit izolaci elektrody od vakuové komory. Pro tento účel byly použity izolační vložky vyrobené z teflonu. Obrázek 59 ukazuje uchycení elektrody ke spodní desce komory, kde jsou teflonové vložky specifikovány nejhustším šrafováním.



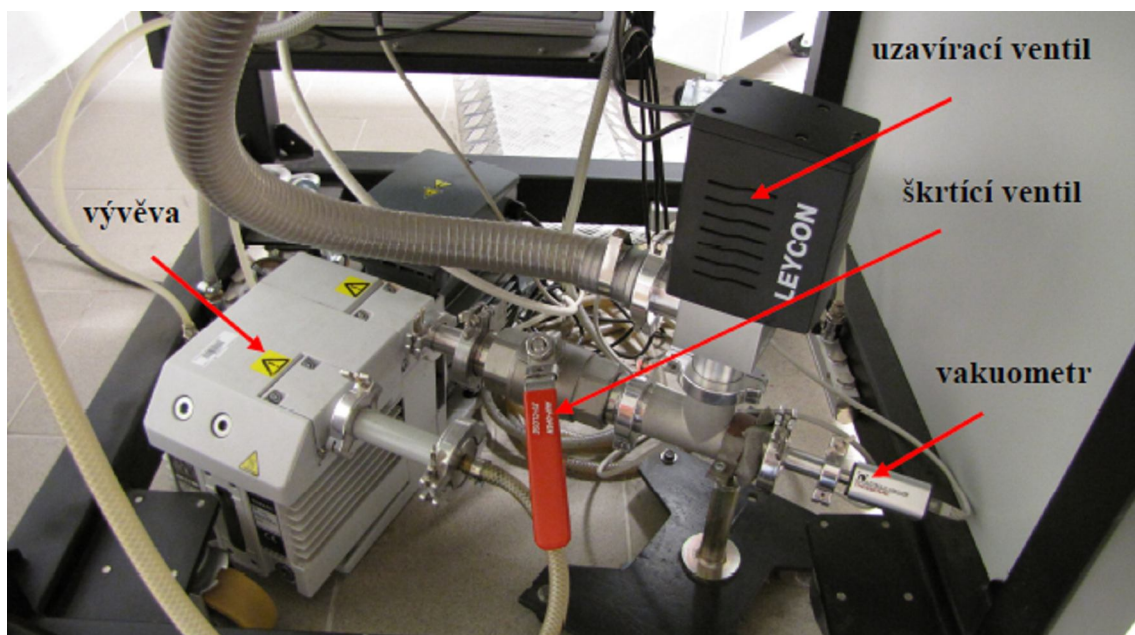
Obr. 59 Způsob uchycení elektrody ke spodní desce komory.

5.1.2 Soustava zdroje energie o radiové frekvenci

Stanoviště je vybaveno generátorem elektrické energie CESAR 1312 od firmy ADVANCED ENERGY vytvářejícím napětí o frekvenci 13,56 MHz s jmenovitým výkonem 1200 W. Generátor je chlazený vzduchem. Konstrukce generátoru umožňuje během provozu řídit hodnoty výstupního a odráženého výkonu. Generátor je připojen k pracovní elektrodě prostřednictvím vyrovnávací impedanční jednotky. Tento systém umožňuje přizpůsobit impedanci komory k výstupní rezistenci generátoru během změn podmínek plazmových procesů. Impedanční jednotka má za úkol minimalizovat výkon vracející se z výboje zpět do generátoru. Systém impedanční jednotky je také vybaven ukazateli polohy pohybujících se částí ladících kondenzátorů. Toto řešení nabízí plynulou práci impedanční jednotky, což podstatně ovlivňuje opakovatelnost plazmových procesů. Přístroj je také vybaven voltmetrem měřícím záporný potenciál autopolarizace pracovní elektrody.

5.1.3 Vakuová soustava

Součásti vakuového systému jsou zobrazeny a popsány na Obr. 60.



Obr. 60 Pohled na součásti vakuového systému.

Základní součástí vakuového systému je rotační vývěva TRIVAC D16B od firmy Oerlikon Leybold Vacuum, která umožňuje dosáhnout vakua 2×10^{-3} mbar a charakterizující se čerpací rychlostí 22,7 m³/h. Vývěva je připojena ke komoře pomocí tlakové trubice, která je uchycena v přírubě NW 40, umístěné v dolní části komory. Systém je vybaven uzavíracím ventilem (umístěným mezi komorou a vývěvou), zavzdušňovacím ventilem (umístěným v horní desce komory) a vakuometrem THERMOVAC TTR 91. Vakuometr je připojen k mikroprocesorové jednotce PCU 14, která ukazuje hodnoty vakua. Kromě toho, jednotka PCU 14 řídí provoz vývěvy, uzavíracího a zavzdušňovacího ventilu. Mezi vývěvou a komorou je umístěný kulový ventil, který umožňuje tlumení vývěvy a tím regulaci vakua v komoře.

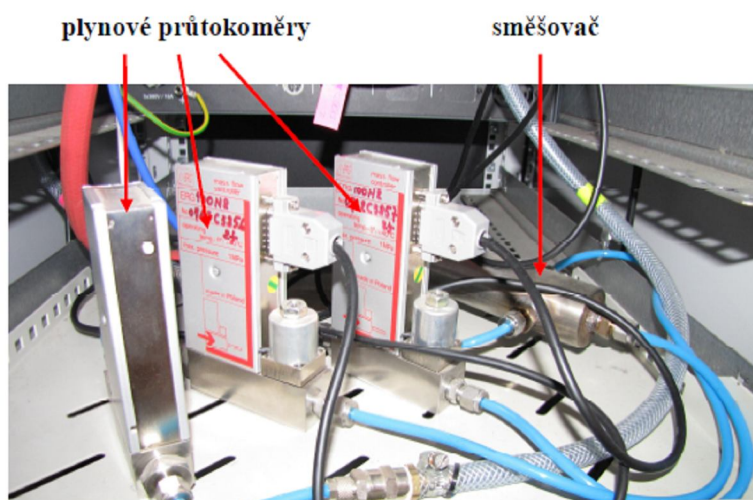
5.1.4 Soustava pro dávkování plynu

Soustava pro dávkování plynu obsahuje tři nezávisle fungující hmotnostní průtokoměry od firmy ERG o účinnosti 0 – 100 cm³/min. Tyto regulátory jsou řízeny pomocí třech nezávisle fungujících mikroprocesorových ovladačů, které jsou ručně ovladatelné a umožňují nastavení průtoku plynu s přesností 0,1 %. Stanoviště je vybaveno třemi druhy plynu: metan, dusík a argon, které jsou přiváděny do komory přes směšovač. Soustava byla

naprojektována takovým způsobem, že umožňuje použití každého plynu zvlášť nebo jejich směsí.



Obr. 61 Ovládací panel mikroprocesorů kontrolující regulátory průtoku.



Obr. 62 Regulátory průtoku plynu a směšovač.

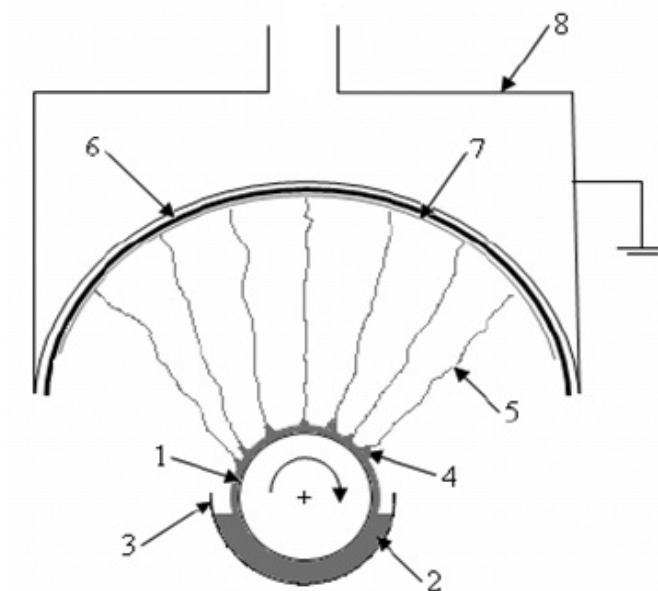
Výsledkem práce je plazmové stanoviště RF PACVD uvedené na Obr. 63.



Obr. 63 Pohled na stanoviště RF PACVD.

5.2 Stanoviště pro vytvoření polymerních nanovláken metodou Nanospider

Polymerní nanovláknna byla vytvořena metodou Nanospider se svolením a pomocí paní Doc. Ing. Lenky Martinové, CSc. na Katedře netkaných textilií. Technologie Nanospider je modifikace metody elektrostatického zvlákňování z roztoku polymerů. Schéma systému Nanospider je uvedeno na Obr. 64.

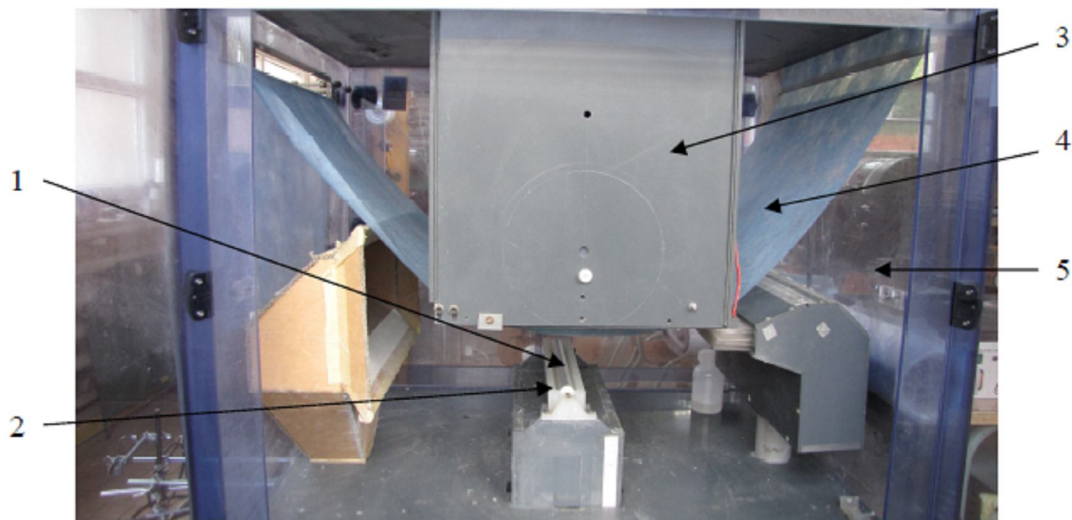


Obr. 64 Schéma systému Nanospider.

V metodě Nanospider je velmi důležitou součástí ocelový válec (1), který je napojen na kladný pól elektrického zdroje napětí. Válec je částečně ponořen do zvlákňovaného roztoku polymeru. Díky otáčení válce vzniká na jeho povrchu tenká vrstva roztoku polymeru (2). Mezi válcem a zápornou elektrodou (8) vzniká elektrické pole o vysokém napětí. V důsledku použitého napětí vznikají na povrchu tenké vrstvy roztoku polymeru takzvané Taylorovi kužele (4). Ve chvíli, kdy síly elektrického pole překonají síly povrchového napětí roztoku polymeru, vznikají z kuželů proudy roztoku směrem k záporné elektrodě. V elektrickém poli následuje roztahování proudu a odpaření rozpouštědla. Tyto procesy probíhají současně, což vede k vzniku tenkých polymerních vláken (5). Vláknna jsou ukládána na povrchu polypropylenové vlákenné vrstvy, tzv. spunbond (6). Tímto způsobem vzniká síť polymerních vláken o rozměrech od nano do mikrometrů (7).

V nádrži (3) se nachází roztok polymeru. Taylorovi kužele vznikají jeden vedle druhého na celé neponořené části povrchu válce. Hlavní výhodou této technologie je vysoká efektivita celého procesu.

Obrázek 65 ukazuje hlavní část stanoviště pro výrobu polymerních vláken metodou Nanospider.



Obr. 65 Snímek systému Nanospider: 1- ocelový válec, 2- nádrž s roztokem polymeru, 3- záporná elektroda, 4- spunbond, 5- polymerní kryt.

Funkce elementu (1-4) byly popsány výše. Kryt (5) vyrobený z polymethylmetakrylátu (PMMA) splňuje následující funkce: první z nich je ochrana obsluhy před úrazem elektrickým proudem, který je buzený v prostoru mezi elektrodami během elektrostatického zvlákňování; kryt je vyroben z průhledného polymeru, což umožňuje sledování výrobního procesu polymerních vláken; kryt odděluje prostor mezi elektrodami (oblast kde se vyskytují hlavní jevy spojené s elektrostatickým zvlákňováním) od okolního prostředí, čímž se zvyšuje možnost zajištění reprodukovatelných podmínek elektrostatického zvlákňování.

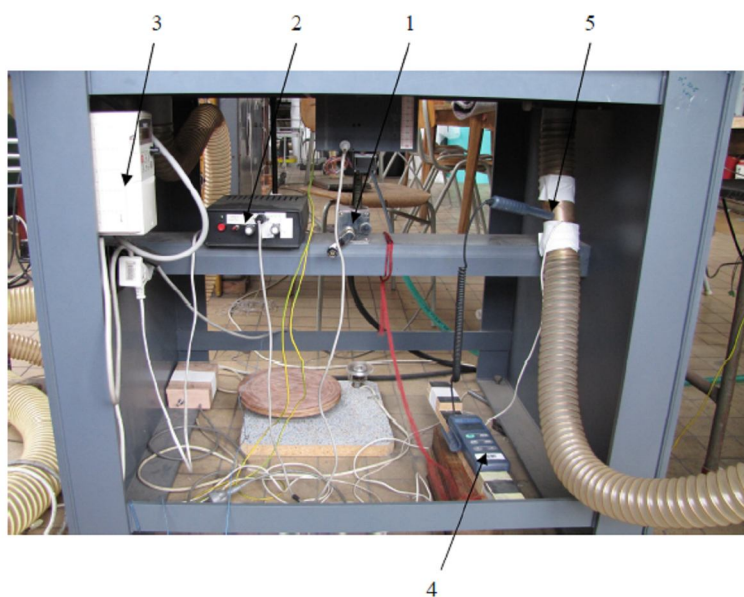
Ostatní elementy stanoviště jsou ilustrovány a popsány na obrázcích uvedených níže.



Obr. 66 Snímek stanoviště Nanospider.

Při výrobě polymerních vláken motor (1) pohání hřídel (2). Na hřídeli (3) je umístěn čistý spunbond, na který jsou v prostoru mezi elektrodami nanášena polymerní vlákna. Spunbond je společně s polymerní vlákennou vrstvou navíjen na hřídel (2). Vývěva (4) přivádí vzduch do prostoru mezi elektrodami. Dále je stanoviště vybaveno generátorem vysokého napětí SPELLMAN SL 600 (5), který umožňuje generovat mezi elektrodami elektrické pole napětí až 150 kV (Obr. 66).

Pomocí systému vybaveného hřebenovým mechanismem (1) (Obr. 67), na kterém je umístěna nádrž s roztokem polymeru, lze změnit vzdálenost mezi kladnou a zápornou elektrodou. Válec a nádrž mohou změnit svoji polohu ve svislé rovině. Řídící systém (2) umožňuje nastavení směru a rychlosti otáčení válce ponořeného do roztoku polymeru.



Obr. 67 Snímek řídicích a měřicích systémů stanoviště.

Rychlost a směr otáčení válce (Obr. 67), na který je navíjen spunbond společně s vlákennou vrstvou, je řízen pomocí soustavy (3). Rychlosti otáčení válce a posuvu spunbondu podstatně ovlivňují tloušťku vlákenné vrstvy vyrobené během elektrosvlákňování. Dále je stanoviště vybaveno soustavou měřící vlhkost a teplotu proudu vzduchu přivedeného do prostoru mezi elektrodami. Tato soustava obsahuje měřák OMEGAETTE HH311 (4), jehož sonda (5) je umístěna v trubici přivádějící proud vzduchu (obr. 67).

5.3 Příprava roztoku chitosan/PEO

K přípravě pracovního roztoku byly použity následující složky. Chitosan-5 byl zakoupen od firmy Wako Pure Chemical Industries. PEO o molekulové hmotnosti (Mw) 900 kD a surfaktant Triton[®]X-100 byl zakoupen od firmy Sigma Aldrich.

Proces přepravy optimálního roztoku se skládal z několika etap. Cílem první etapy byla příprava roztoku PEO. Jedním z důležitých parametrů, které ovlivňují proces elektrostatického zvlákňování, je elektrická vodivost roztoku. V odborné literatuře lze najít informace potvrzující možnost zvýšení tohoto parametru pomocí různých chemických látek, např. chloridu sodného [151]. V souvislosti s tím (s cílem zvýšení elektrické vodivosti roztoku) byl polymer PEO rozpuštěn ve vodném roztoku chloridu sodného.

V důsledku provedených experimentů byla zjištěna optimální koncentrace polymeru PEO ve vodném roztoku chloridu sodného, která byla 5 hm%. Při menší koncentraci nedocházelo ke vzniku vláken během elektrosvlákňování, neboť vyrobená vlákna obsahovala vady v podobě korálků.

Druhá etapa byla založena na přípravě roztoku chitosanu. Za tímto účelem byly provedeny testy pomocí dvou rozpouštědel ve formě kyseliny citronové a kyseliny octové.

Provedené zkoumání umožnilo dojít k následujícím závěrům. Vlákna vyrobená z roztoku obsahujícího kyselinu octovou, se ve vodě rozpouštěla během několika dní, zatímco použití kyseliny citronové umožňovalo vyrábět vlákna vyznačující se odolností proti degradaci ve vodném prostředí (materiál se nerozpustil po dobu dvou měsíců). Tento fakt je možné vysvětlit tím, že kyselina citronová plní současně funkci rozpouštědla a také síťuje strukturu chitosanu [152]. V důsledku toho bylo stanoveno optimální složení roztoku, kdy byl chitosan rozpuštěn v kyselině citronové o koncentraci 10 hm% s cílem získání roztoku polymeru o koncentraci 8 hm%.

Úkolem třetí etapy byla příprava pracovního roztoku chitosan/PEO. Za tímto účelem bylo provedeno mnoho procesů elektrostatického zvlákňování roztoků charakterizujících se různým poměrem chitosan/PEO. Základním kritériem této etapy bylo vytvoření roztoku s co největším obsahem chitosanu, při kterém bylo ještě možné vytvořit vláknennou vrstvu během elektrostatického zvlákňování. Jako optimální byl určen roztok o poměru chitosan/PEO 9/1.

V poslední etapě tvorby roztoku byla určena optimální koncentrace surfaktantu (Triton[®]X-100). Tato substance snižuje povrchové napětí roztoku, čímž se zlepšují podmínky elektrostatického zvlákňování. Na základě výsledků měření povrchového napětí roztoku chitosan/PEO při různém obsahu surfaktantu, byla zjištěna optimální koncentrace této

substance, která činila 2 hm%. Roztok chitosan/PEO, ke kterému byl přidán surfaktant o menší koncentraci, se charakterizoval vysokým povrchovým napětím. Zvětšení koncentrace surfaktantu nad 2 hm% nepůsobilo podstatné změny povrchového napětí roztoku polymeru.

5.4 Tepelné zpracování nanovlákněné vrstvy

Vyrobená nanovlákněná vrstva chitosan/PEO byla podrobena tepelnému zpracování. Cílem tohoto postupu bylo síťování struktury nanovlákněné vrstvy tak, aby získala trvalou odolnost proti degradaci ve vodném prostředí. Proces tepelného zpracování byl proveden za různých teplot a různých dob zahřívání vzorků. Po úpravě za zvýšených teplot, byly vzorky umístěny v kontejnerech s destilovanou vodou, za cílem určení doby, po kterou se rozpouštěly.

5.5 Volba parametrů depozice uhlíkových vrstev na povrchu nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO

Práce týkající se volby parametrů depozice uhlíkových vrstev na povrchu nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO, byla jedním z nejdůležitějších úkolů prezentovaných v disertační práci. Při realizaci tohoto úkolu bylo provedeno mnoho procesů s využitím širokého spektra parametrů, k nejdůležitějším z nich patří:

- záporný potenciál autopolarizace;
- tlak v pracovní komoře;
- množství plynu dodávaného do pracovní komory;
- doba procesu.

Výsledky prezentované v následujících kapitolách, potvrzují, že změnou parametrů plazmové modifikace lze kontrolovat vlastnosti nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO. Modifikace tohoto materiálu v metanové plazmě významně ovlivňuje morfologie povrchu nanovláken, smáčivost modifikovaných vzorků, chemické složení nebo jejich biologické vlastnosti (přežívání bakterií v kontaktu s nanovlákněnou vrstvou chitosan/PEO).

Tabulka 6 uvádí rozsah parametrů depozice uhlíkových vrstev na povrchu vybraných vzorků chitosan/PEO. V každém procesu modifikace byl vzorek nanovlákněné vrstvy o rozměru několika centimetrů čtverečních umístěn přímo na povrch elektrody RF. V pracovní komoře bylo vytvořeno vakuum několika Pa, kam byl následně dodáván metan. Před každým procesem byla komora „vypláchnuta“ metanem po dobu 5 min, s cílem vytvoření pracovní

atmosféry v komoře. Po této době následovalo buzení plazmy při určitém záporném potenciálu autopolarizace. Požadovaný tlak v komoře byl stanoven pomocí kulového ventilu.

Tabulka 6 rozsah parametrů depozice uhlíkové vrstvy na vybraných vzorcích nanovláken chitosan/PE0.

Záporný potenciál autopolarizace V_B [V]	Tlak [Pa]	Čas [min]	Průtok metanu [sccm]
-100 do -600	20 – 100	2,5 – 12,5	5 – 50

5.6 Použité analýzy

5.6.1 Zkoumání optických vlastností nanovláknenné vrstvy

Optické studie byly provedeny s cílem stanovení změn probíhajících na povrchu polymerní nanovláknenné vrstvy modifikované pomocí metanové plazmy při různých procesních parametrech. V těchto studiích byla analyzována změna barvy modifikovaných vzorků s ohledem na barvu neupraveného vzorku. Zkoumán byl také vliv parametrů plazmových procesů na barvu modifikovaných vzorků. V těchto studiích byl zároveň definován stav modifikovaných vzorků, přičemž cílem tohoto zkoumání bylo zjistění, zda během plazmové modifikace nedochází k jejich degradaci.

5.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie SEM

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – ang. Scanning Electron Microscopy) je jednou ze základních metod pro testování pevných látek v mikro a nano měřítku. Vysoké rozlišení a rychlá doba odezvy poskytuje vynikající příležitost studovat celou řadu objektů. Proces vytváření obrazu SEM probíhá následujícím způsobem.

Svazek elektronů, který je vytvořený v elektronovém děle, je dále urychlován v magnetickém poli do energie 100 keV. Následně je tento svazek ohniskován v tubusu mikroskopu soustavou čoček tak, aby v místě dopadu na povrch zkoumaného vzorku měl co nejmenší možný průměr. V tubusu mikroskopu je také umístěna soustava vychylovacích cívek, která posouvá ohniskovaný svazek elektronů bod po bodu po povrchu zkoumaného materiálu. V komoře se vzorky jsou umístěny detektory, které odebírají signál generovaný vzorkem pod vlivem působení svazku elektronů. Dále je tento signál posílán do kineskopu, ve kterém se svazek pohybuje synchronizovaně se svazkem v tubusu mikroskopu. Výsledný obraz je formován na obrazovce mikroskopu.

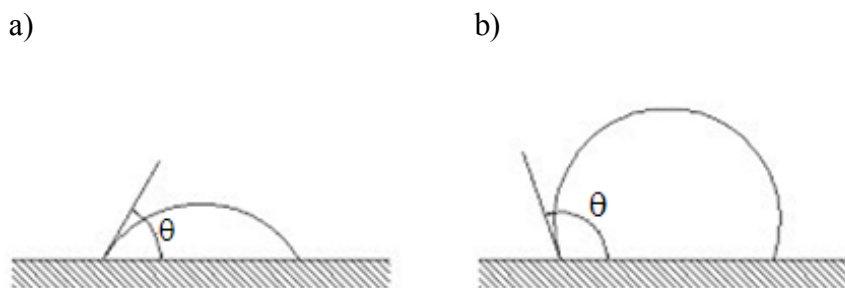
Svazek elektronů dopadající na povrch zkoumaného vzorku proniká do určité hloubky. V důsledku toho jsou primární elektrony rozptylovány elasticky a neelasticky. Rozptyl elektronů iniciuje řadu fyzikálních jevů, které lze použít jako zdroj signálu. K nejvýznamnějším signálům, které jsou používány při charakteristice zkoumaného materiálu, lze zařadit sekundární elektrony a zpětně odražené elektrony, Augerovy elektrony, charakteristické a kontinuální rentgenové záření [153]. Intenzita těchto signálů závisí na následujících vlastnostech zkoumaného povrchu: topografie, chemické složení, krystalografické uspořádání. Signály jsou generovány v různých hloubkách zkoumaného materiálu, čímž poskytují různé informace o vzorku [154].

Morfologie povrchu polymerních nanovláken byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA XMU od firmy TESCAN. Vzorky nemodifikované a modifikované v metanové plazmě byly před zkoumáním povlakovány tenkou vrstvou zlata. Zkoumání bylo prováděno ve Výzkumném centru Škoda Auto Mladá Boleslav.

5.6.3 Zkoumání smáčivosti nanovlákněných vrstev

Zkoušky smáčivosti nanovlákněných vrstev byly provedeny na stanovišti umožňujícím měření úhlu smáčení metodou kapky. Kapka tekutiny nanosená na povrch pevné látky se může roztéct v menší nebo větší míře. V podstatě je tento proces závislý na mezimolekulárních silách působících na hranici mezi pevným a tekutým skupenstvím. Kapka tekutiny se bude roztékat po povrchu pevné látky v případě kdy jsou síly působící mezi molekulami tekutiny a pevné látky větší, než síly mezi molekulami tekutiny. Následuje smáčení povrchu pevné látky. V případě, kdy síly mezi molekulami tekutiny jsou větší než mezi molekulami tekutiny a pevné látky, nedochází ke smáčení povrchu [155].

Měřítkem smáčení je úhel Θ , který je mezi povrchem pevné látky, na který byla nanosená kapka, a tečnou kapky v bodě jejího dotyku s povrchem (obr. 68). Je dáno, že pevná látka není smáčena, pokud je úhel $\Theta > 90^\circ$ (pevná látka se charakterizuje hydrofobními vlastnostmi). V případě kdy je úhel $\Theta < 90^\circ$, je pevná látka smáčena (pevná látka se charakterizuje hydrofilními vlastnostmi) [155].



Obr. 68 Princip měření kontaktního úhlu. Povrch a) smáčen, b) nesmáčen, θ -úhel smáčení.

Během zkoumání smáčivosti nanovláknenných vrstev byla na povrch vzorku pomocí pipety nanесena kapka destilované vody o objemu 3 μl . Pomocí fotoaparátu byla získána série videí, ze kterých se následně generovaly snímky kapky vody. Snímky byly generovány od okamžiku nanесení kapky vody. Řada snímků pro jedno měření byla vytvořena v časovém intervalu 2 s. Hodnota úhlu smáčení byla určena na základě získaných snímků, které byly vyhodnoceny pomocí programu vytvořeného Katedrou materiálu TUL. Zkoumání bylo provedeno na vzorcích nemodifikovaných a modifikovaných v metanové plazmě. Pro každý vzorek bylo zkoumání opakováno šestkrát. Zkoušky byly provedeny na Katedře materiálu TUL.

5.6.4 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy) je známá také jako spektroskopie elektronů používaná k chemické analýze (ESCA – ang. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Jedná se o nedestruktivní a neobvykle citlivou techniku používanou ke zkoumání chemického složení materiálů. Metoda rovněž umožňuje zkoumání složení povrchové vrstvy testovaného vzorku.

Analýza materiálů pomocí techniky XPS je založena na ozařování rentgenovými paprsky o definované energii ($h\nu$). Dopadající záření vzbuzuje atomy zkoumaného vzorku, což vede k odtržení elektronů z obalů. Část z elektronů se dostane do analyzátoru energie a následně je registrována detektorem. Základní funkcí analyzátoru je odhad počtu odtržených elektronů a jejich kinetické energie. Energie vazby elektronů lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$E_w = h\nu - E_k - \Phi$$

kde:

$h\nu$ – energie fotonů rentgenového záření dopadajících na vzorek;

E_k – kinetická energie elektronů odtržených z povrchu zkoumaného materiálu;

Φ – Práce vykonaná elektronem, tzn. energie potřebná k odtržení elektronu z obalu atomu.

Energie vazby je charakteristická pro elektrony daného prvku. Když je známá hodnota Φ , $h\nu$ a měří se E_k , je možné určit energii vazby E_w . Známost energie vazby umožňuje identifikaci prvku, ze kterého byly odtrženy elektrony (kvalitativní analýza). Kvantitativní analýza daného prvku ve zkoumaném materiálu se provádí za pomoci měření intenzity signálu o dané kinetické energii.

Protože se každý prvek charakterizuje unikátní atomovou strukturou, stačí k jeho identifikaci měření vazební energie pro jeden nebo dva elektronové obaly. Nejpresnější informace o prvku lze získat na základě analýzy elektronů odtržených z obalů atomu. Vychází to z faktu, že tyto elektrony nejsou rozptýleny přes vázané elektrony [156].

V molekulách je hodnota vázaných elektronů proměnlivá [156]. Změny energií vázaných elektronů jsou závislé na uspořádání atomů v molekule, jejich elektronegativitě a mezimolekulárních interakcích. Tento efekt se nazývá chemický posun, jehož hodnota se mění od 1 do 10 eV. Ve spektru působí charakteristické uspořádání pásem atomů stejného prvku v různých strukturálních konfiguracích, což umožňuje identifikaci chemické sloučeniny [157].

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie byla použita s cílem zkoumání chemického složení chitosanových nanovláken. Byly testovány nemodifikované a modifikované vzorky v metanové plazmě.

Zkoumání bylo provedeno na Katedře fyziky přírodovědecké fakulty na Univerzitě J. E. Purkyně v Ústí nad Labem. Analýza byla provedena pomocí fotoelektronového spektrometru Phoibos 100 od firmy Specs. Hodnota vakua v průběhu měření byla 5×10^{-9} mbar. K měření byla použita hliníková anoda. Během zkoumání byly analyzovány vzorky o rozměrech 3 mm x 2 mm. Spektrum fotoelektronů bylo registrováno z hloubky 5 nm.

Získaná spektra XPS byla zpracována pomocí programu Casa XPS. Spektra byla doladěna a zbavena pozadí Shirleya. Vazební energie byla kalibrována do hlavního maxima C1s (284.6 eV). Elementární složení vzorků bylo určeno z přehledových spekter (z ang.

survey spectra). Spektra s vysokým rozlišením (z ang. high-resolution spectra) byla použita k určení chemických vazeb na povrchu zkoumaného vzorku.

5.6.5 Testování přežití bakterie *Escherichia coli* po kontaktu s nanovláknennou vrstvou chitosan/PEO

Tato studie byla provedena následujícím způsobem. Na krycí sklíčko byla nanесena suspenze bakterií *Escherichia coli* v množství 20 μ l. Na takto připravené sklo byl nanесen fragment nevláknenné vrstvy chitosan/PEO o rozměrech 6 mm na 6 mm. Vzorek byl vždy nanášen způsobem, kdy jeho strana modifikovaná v metanové plazmě byla v kontaktu s povrchem skla. Po době inkubace 30 min při teplotě 37° C byl vzorek sundán a do bakteriální suspenze se přidávalo fluorescenční barvivo. Analýza byla provedena pomocí následujících barviv: 0,5 μ l bis-benzylidynu (dále BB), a 0,3 μ l propidium jodidu (dále PJ). Použití těchto barviv umožňuje posouzení chování bakterií na povrchu nanovláknenné vrstvy pomocí testu barvení live/death.

V případě testu live/death barviva pronikají do DNA, a excitace UV zářením způsobuje jejich fluorescenci. Barvivo BB emituje světlo v bílo/modré barvě, zatímco barvivo PJ v červené barvě. Tato metoda je založena na volném pronikání barviva BB buněčnou membránou, čímž je docíleno možnosti zobrazení živých buněk, zatímco barvivo PJ se dostává do buněk již mrtvých nebo umírajících, což umožňuje odlišit je od buněk živých.

Před mikroskopickým pozorováním byly vzorky přikryty krycím sklíčkem. Studie byla provedena pomocí mikroskopu Olympus GX71 vybaveném digitálním fotoaparátem DP70. Snímání obrazu bylo provedeno pomocí softwaru analySIS DOCU, pro počítání bakterií byl použit program Image J (s doplněním „cell counter“). Studie byla provedena v Zakładzie Biofizyki Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej v Polsku.

IV. VÝSLEDKY

6.1 Příprava roztoku chitosan/PEO

Optimální roztok byl připraven následujícím způsobem. K přípravě roztoku z PEO byla použita destilovaná voda s chloridem sodným. PEO byl rozpuštěn ve vodě s chloridem sodným, aby se dosáhlo 5 hm% koncentrace polymeru. K dosažení polymerní koncentrace 8 hm% byl chitosan rozpuštěn v 10 hm% roztoku kyseliny citronové. Roztoky chitosanu a PEO byly připraveny zvlášť. Roztoky pak byly smíseny při pokojové teplotě v objemovém poměru 9/1 (chitosan/PEO). Během míchání byl přidán do roztoku TritonX-100 v koncentraci 2 hm%.

6.2 Výroba nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO

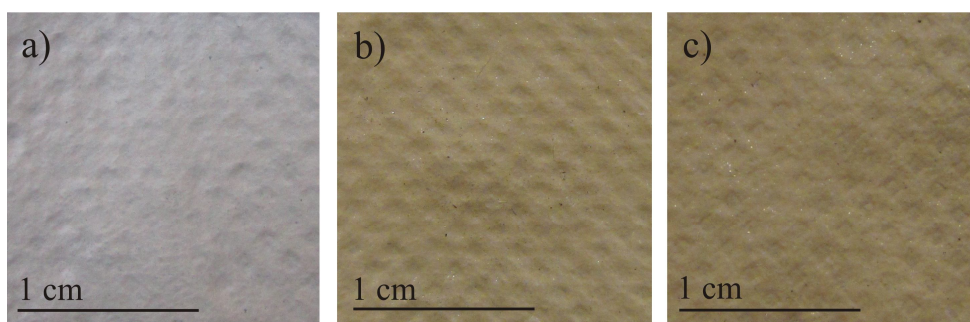
Nanovlákněná vrstva chitosan/PEO byla vyrobena procesem elektrostatického zvlákňování na stanovišti popsaném v bode 5.2. Proces elektrostatického zvlákňování roztoku chitosan/PEO byl proveden při teplotě 22 °C při napětí 50-55 kV. Vzdálenost mezi elektrodami byla 10 cm.

6.3 Tepelné zpracování nanovlákněné vrstvy

Nanovlákněná vrstva chitosan/PEO byla vystavena působení vysokých teplot 130-140 °C po dobu 30 minut. Základním cílem tohoto procesu bylo získat sesítovanou strukturu nanovlákněného materiálu. V důsledku provedených experimentů bylo zjištěno, že zvolené podmínky tepelné úpravy byly optimální. Vzorky neupravené tepelným zpracováním nebo jiným způsobem se rozpouštěly ve vodě.

6.4 Výsledky zkoumání optických vlastností nanovlákněné vrstvy

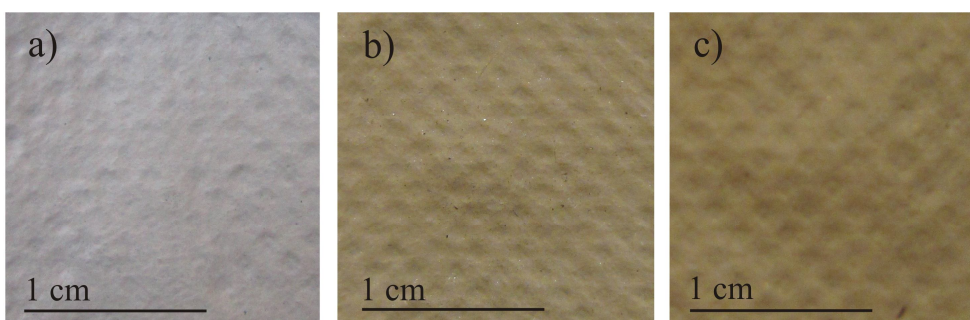
Modifikace nanovlákněné vrstvy v metanové plazmě vedla ke změně barvy modifikovaných vzorků. Příklady snímků modifikovaných vzorků pořízených digitálním fotoaparátem jsou uvedeny níže.



Obr. 69 Změna barvy nanovláčenné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě:

a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci s pracovním tlakem: b) 30 Pa, c) 60 Pa, další parametry procesu: záporný potenciál autopolarizace - 400V, průtok metanu 25 sccm, doba modifikací 5 min.

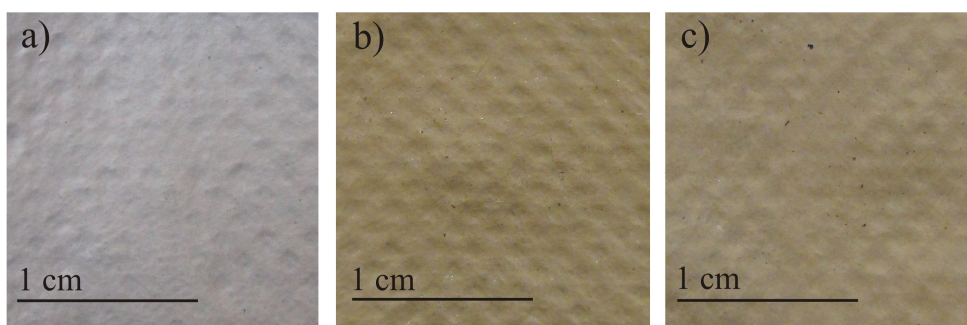
Jak je znázorněno na Obr. 69, nanovláčenná vrstva chitosanu/PEO po modifikaci v metanové plazmě mění barvu od bílé až po hnědou. Dále je možné konstatovat, že změna tlaku v pracovní komoře nemá významný vliv na barvu nanovláčenné vrstvy. Vzorky upraveny s pracovním tlakem 30 Pa (Obr. 69b) a 60 Pa (Obr. 69c) nevykazují téměř žádné rozdíly v barvě.



Obr. 70 Změna barvy nanovláčenné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě:

a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci po dobu: b) 5 min, c) 10 min; další parametry procesu: záporný potenciál autopolarizace - 400V, průtok metanu 25 sccm, tlak 30 Pa.

Obrázek 70 ukazuje vliv změny barvy vzorků v závislosti na době modifikace v metanové plazmě. Prodloužení plazmového procesu vede k mírné změně v barvě modifikovaných nanovláčenných vrstev. Vzorky modifikované po dobu 10 min (Obr. 70c) se vyznačovaly mírně tmavší barvou, než vzorky modifikované po dobu 5 min. (Obr. 70b).



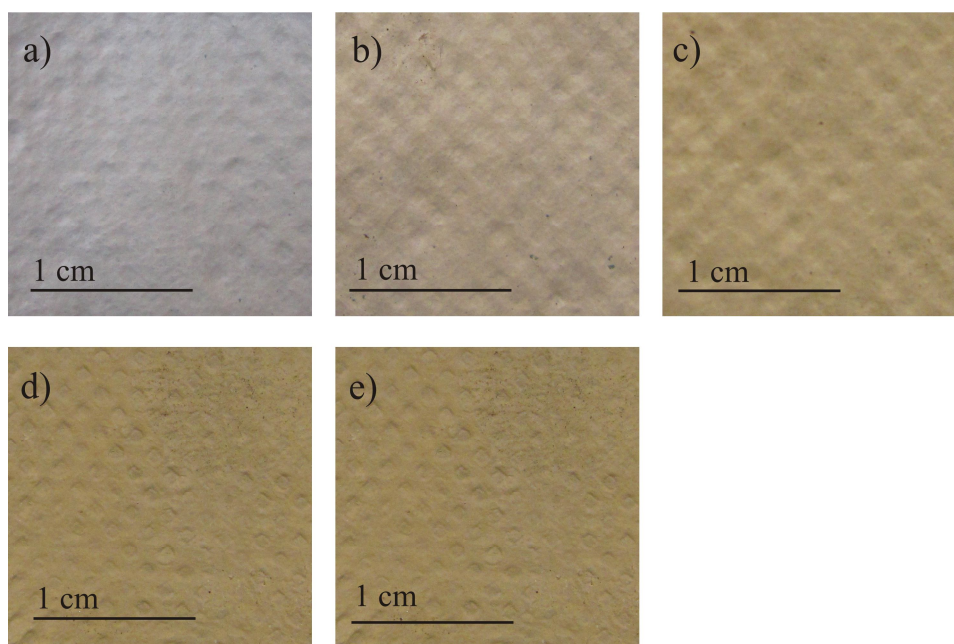
Obr. 71 Změna barvy nanovláčenné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě:

a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci při průtoku metanu: b) 25 sccm, c) 15 sccm; další parametry procesu: záporný potenciál autopolarizace - 400V, doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa.

Obrázek 71 ukazuje vliv změny barvy modifikovaných vzorků v závislosti na průtoku metanu. Jak je vidět, vzorky modifikované pomocí plazmy při průtoku metanu 25 sccm (Obr. 71b) se vyznačovaly mírně tmavší barvou, než vzorky modifikované při průtoku 15 sccm (rys. 71c).

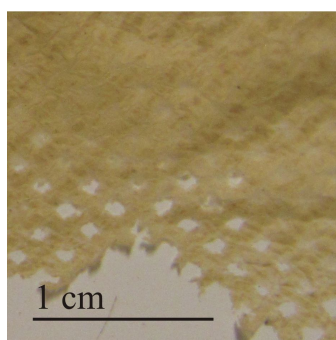
Na Obr. 72 jsou prezentovány snímky, které ukazují závislost použitého záporného potenciálu autopolarizace na barvu modifikovaných vzorků. Z analýzy snímků je vidět, že růst použitého záporného potenciálu autopolarizace od -100 V do -400 V má za následek tmavší barvy vzorků. Nicméně, vzorek modifikovaný při záporném napětí -600 V (Obr. 72e) se vyznačuje barvou téměř stejnou jako vzorek modifikovaný při napětí -400 V (Obr. 72d).

V průběhu analýzy výsledků bylo zjištěno, že vysoká hodnota negativního potenciálu autopolarizace vede k degradaci nanovláčenné vrstvy. Na Obr. 73 je uveden snímek nanovláčenné vrstvy chitosan/PEO modifikované při napětí -700 V. V důsledku plazmové modifikace při velkém potenciálu byl vzorek "přilepen" k povrchu elektrody. Při vyndávání vzorku zůstala jeho část na povrchu elektrody, což je znázorněno na Obr. 73.



Obr. 72 Změna barvy nanovláčenné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě:

a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci při záporném potenciálu autopolarizace b) -100 V, c) -200 V, d) -400 V, e) -600 V; další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa.



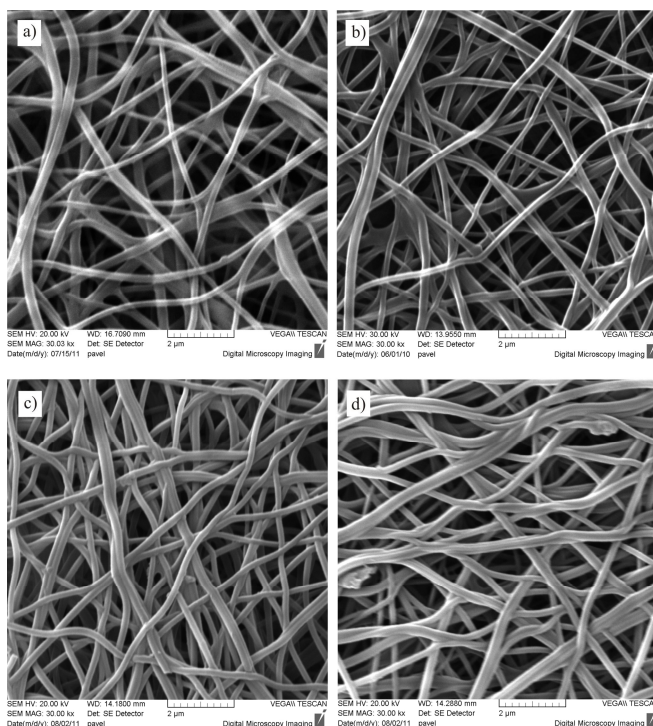
Obr. 73 Degradace nanovláčenné vrstvy po modifikaci při záporném potenciálu autopolarizace -700 V; další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtok metanu 25 sccm.

Výsledky zkoumání optických vlastností nanovláčenné vrstvy chitosan/PEO umožnily určit vliv vybraných parametrů plazmové modifikace na barvu vzorků. Hnědá barva může znamenat, že v důsledku plazmové modifikace dochází k depozici uhlíkové vrstvy na povrchu zkoumaných vzorků. Podrobnější analýza vlivu parametrů plazmové modifikace na vlastnosti polymerních nanovláken byla provedena pomocí techniky SEM. Výsledky těchto testů jsou uvedeny níže.

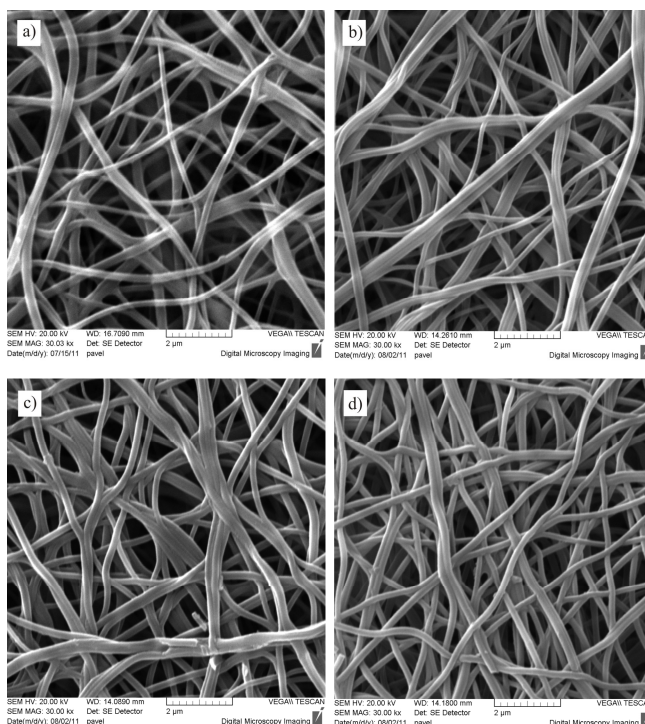
6.5 Výsledky zkoumání pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu

Zkoušky provedené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu měly za cíl určení vlivu plazmové modifikace na morfologii povrchu nanovláken chitosan/PEO.

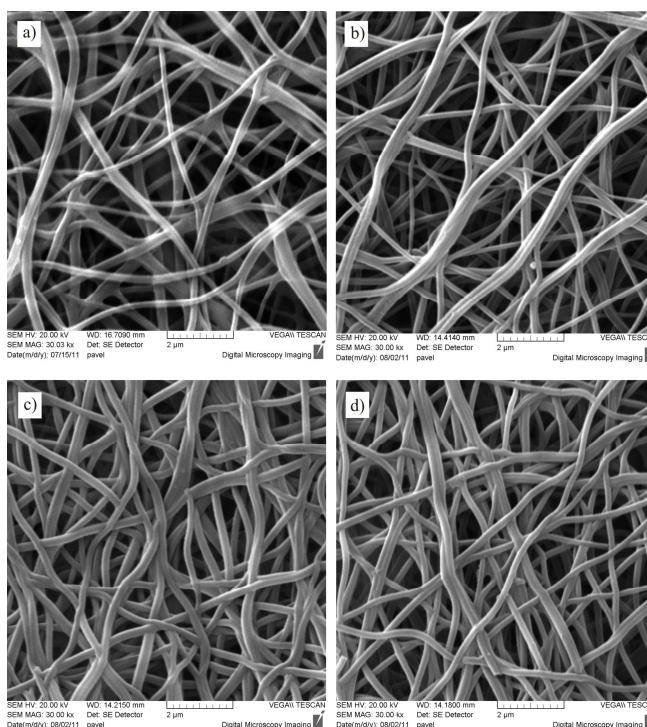
Z analýzy výsledků lze konstatovat, že metanová plazma buzená při malé hodnotě záporného napětí od -100 V do -300 V neovlivňuje podstatně morfologii povrchu vláken. V takovémto rozsahu záporného napětí byl stav povrchu polymerních nanovláken chitosan/PEO zkoumán z hlediska změn tlaku v pracovní komoře, množství přiváděného plynu a doby procesu. Příklady snímků SEM modifikovaných vzorků jsou uvedeny níže.



Obr. 74 Snímky SEM nanovláknenné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikovaná; modifikovaná při tlaku a záporném napětí: b) 30 Pa/-200 V; c) 20 Pa/-300 V; d) 80 Pa/-300 V; doba modifikace 5 min, průtok metanu 25 sccm.



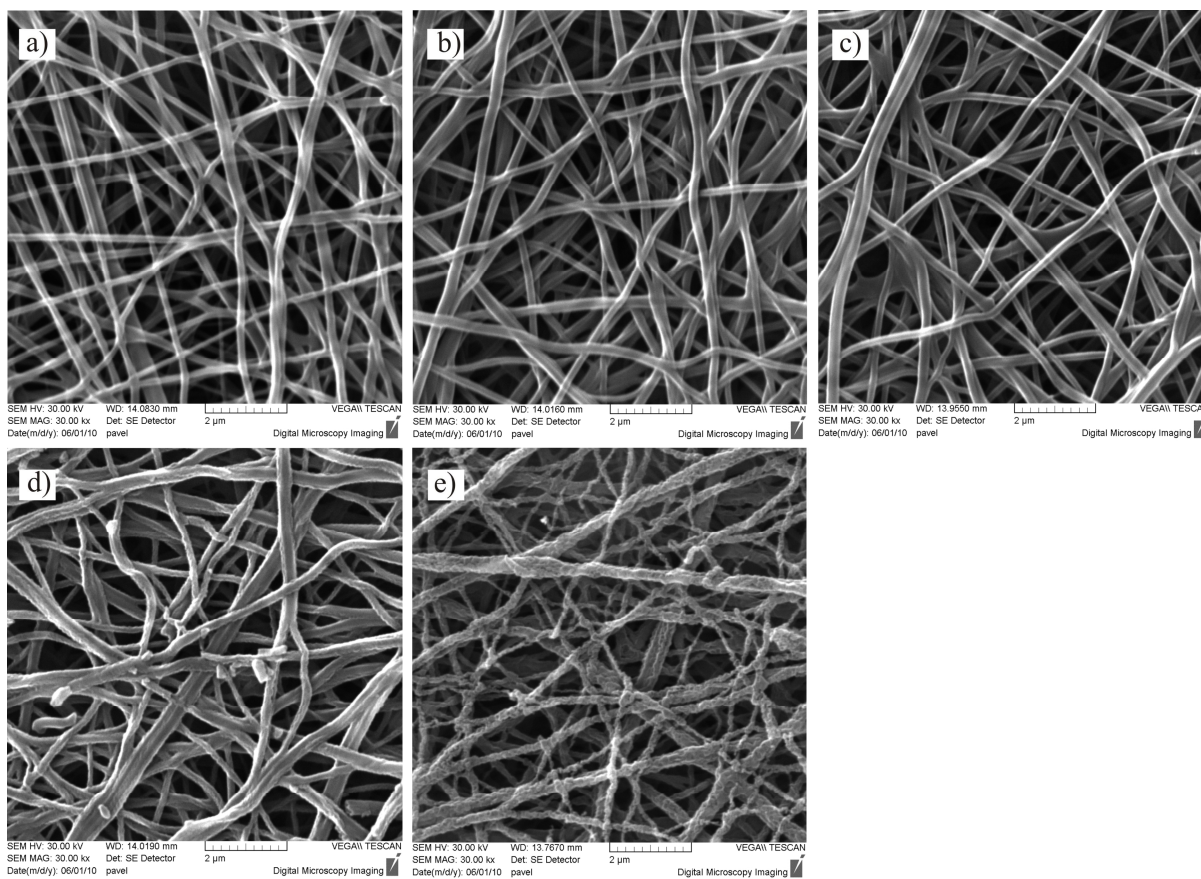
Obr. 75 Snímky SEM nanovláknenné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikované; modifikované při průtoku metanu a záporném napětí: b) 15 sccm/-200 V; c) 50 sccm/-200 V; d) 25 sccm/-300 V; doba modifikace 5 min, pracovní tlak 30 Pa.



Obr. 76 Snímky SEM nanovláknenné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikovaná; modifikovaná po dobu a při záporném napětí: b) 2,5 min/-200 V; c) 12,5 min/-200 V; d) 5 min/-300 V; průtok metanu 25 sccm, pracovní tlak 30 Pa.

Analýzou snímků SEM 74-76 jsme dospěli k závěru, že pracovní tlak, průtok metanu a doba modifikace neovlivňuje podstatně morfologii povrchu nanovláken modifikovaných při záporném potenciálu autopolarizace od -100 V do -300 V. Použití vyšších hodnot záporného napětí způsobovalo změny ve stavu povrchu modifikovaných nanovláken. Podrobná analýza vlivu záporného napětí na morfologii povrchu zkoumaných vzorků je uvedena níže.

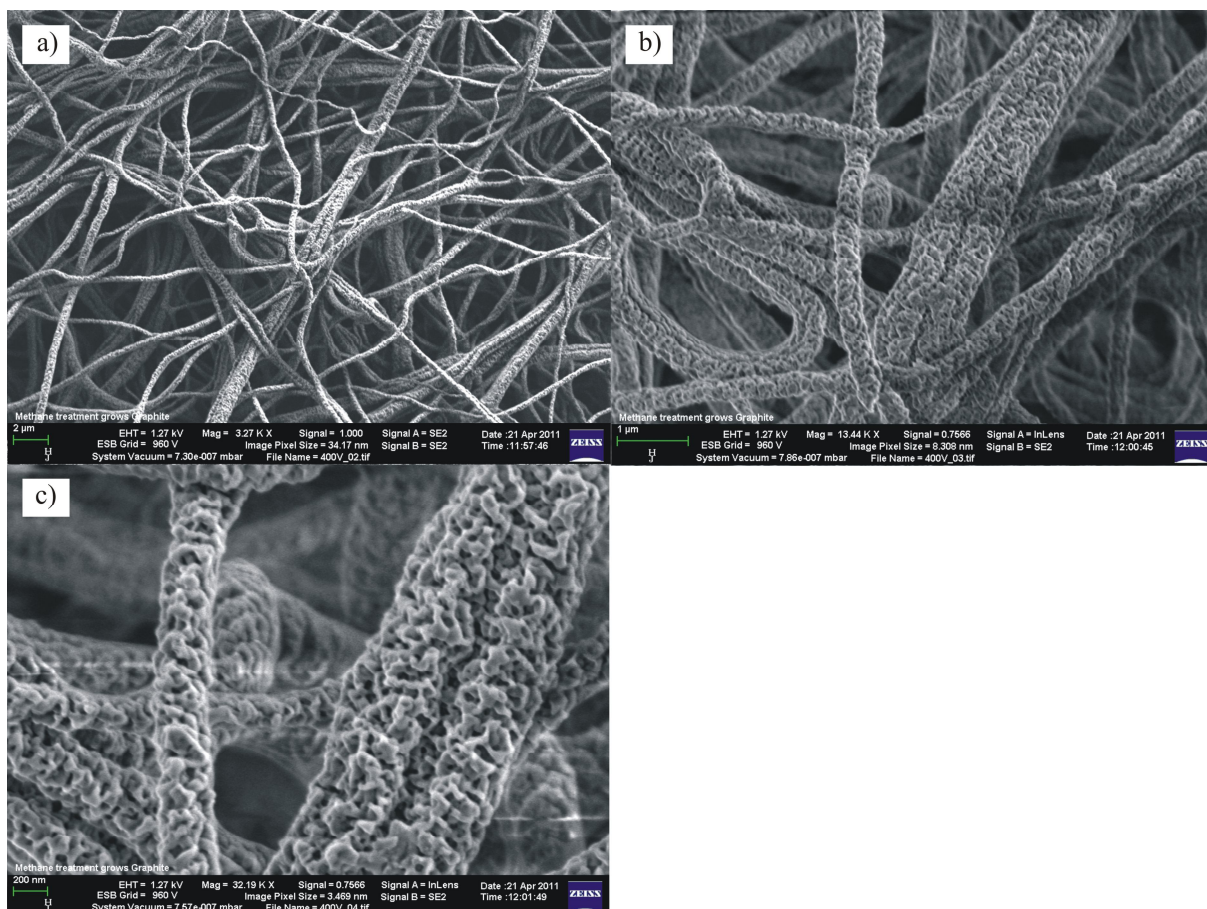
Na Obr. 77a je snímek SEM nemodifikovaného vzorku polymerní nanovláčkové vrstvy. Snímky 77b-e ukazují polymerní nanovláčkové vrstvy po modifikaci v metanové plazmě při různých hodnotách záporného napětí. Z analýzy těchto snímků SEM lze konstatovat, že modifikace nanovláken v metanové plazmě při nízkých hodnotách záporného napětí neovlivňuje stav jejich povrchu.



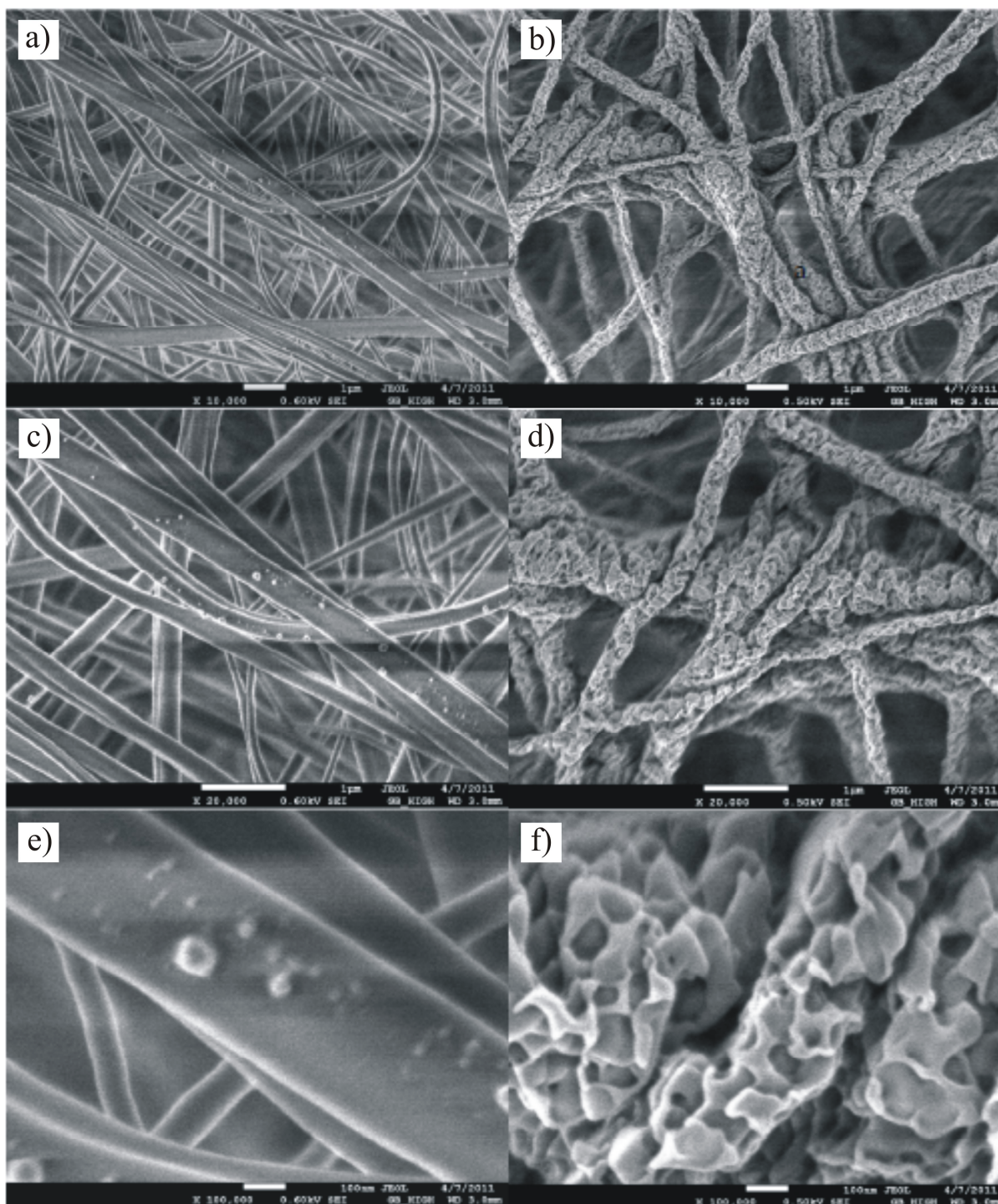
Obr. 77 Snímky SEM polymerních nanovláčkových vrstev: a) nemodifikovaných a modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí: b) -100V, c) -200V, d) -400V, e) -600V.

Snímky vzorků modifikovaných při záporném napětí -100V (Obr. 77b) a -200V (Obr. 77c) neukázaly změny stavu povrchu modifikovaných nanovláken ve srovnání s nemodifikovaným vzorkem (Obr. 77a). Plazmová modifikace při záporném napětí -400V (Obr. 77d) a -600V (Obr. 77e) působí zvětšení specifického povrchu nanovláken. Tato

skutečnost byla potvrzena ve zkoumání vzorků modifikovaných při záporném napětí -400 V a -600 V pomocí mikroskopu SEM umožňujícím pozorování jednotlivých nanovláken s vyšším rozlišením. Snímky SEM získané během analýzy jsou uvedeny níže.



Obr. 78 Snímky SEM nanovláken modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí -400 V, při různých zvětšeníh



Obr. 79 Snímky SEM nanovláken, na levé straně jsou uvedené snímky nemodifikovaného vzorku a na pravé straně jsou snímky vzorku modifikovaného v metanové plazmě při záporném napětí -600 V, při různých zvětšeních

Snímky SEM (Obr.78) byly pořízeny v Zeiss (Oberkochen, Německo) pomocí mikroskopu SEM ULTRA PLUS, zatímco snímky SEM (Obr.79) byly pořízeny ve firmě JEOL (Paříž, Francie) při použití mikroskopu SEM JSM 7600F.

Snímky SEM na Obr. 78 a 79 potvrzují silný vliv metanové plazmy buzené při záporném napětí -400 V a -600 V. Plazmová modifikace nanovláken chitosan/PEO při těchto parametrech procesu vede ke značnému zvětšení specifického povrchu jednotlivých vláken. Nemodifikovaná nanovlákná jsou hladká a nemají póry, zatímco povrch jednotlivých nanovláken po plazmové modifikaci se vyznačuje vysokou pórovitostí.

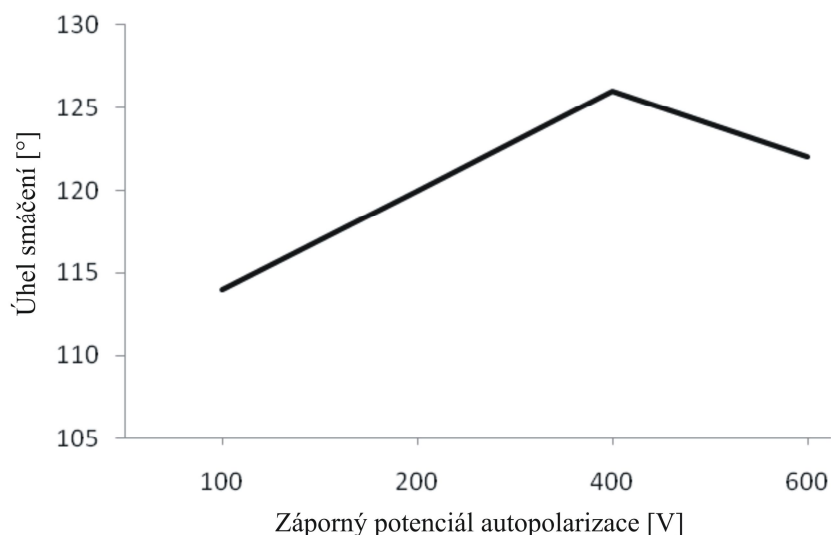
Efekt plazmové modifikace je nejvíce patrný na Obr. 79, kde na levé straně jsou snímky SEM nemodifikovaného vzorku a na pravé straně snímky vzorku po plazmové úpravě při záporném napětí -600 V.

Změny stavu povrchu nanovláken po modifikaci v metanové plazmě jsou pravděpodobně způsobeny fakty: během plazmové modifikace dochází k depozici tenké uhlíkové vrstvy na povrchu nanovlákněné vrstvy, současně mohou probíhat procesy leptání polymerních nanovláken. Efektem leptání může být zmenšení průměru a zvětšení prostoru mezi nanovláknými.

Intenzivní působení metanové plazmy buzené při vysokých hodnotách záporného napětí na povrch nanovláken chitosan/PEO vedlo autora práce k dalšímu zkoumání, s cílem určení vlivu změn tohoto parametru na vlastnosti zkoumaného materiálu.

6.6 Výsledky zkoumání smáčivosti

Jedním z podstatných parametrů popisujících fyzikálně-chemické vlastnosti polymerních nanovláken je jejich smáčivost. Změny hodnoty úhlu smáčení pro vzorky modifikované v metanové plazmě v závislosti na hodnotách záporného napětí jsou uvedeny na Obr. 80.

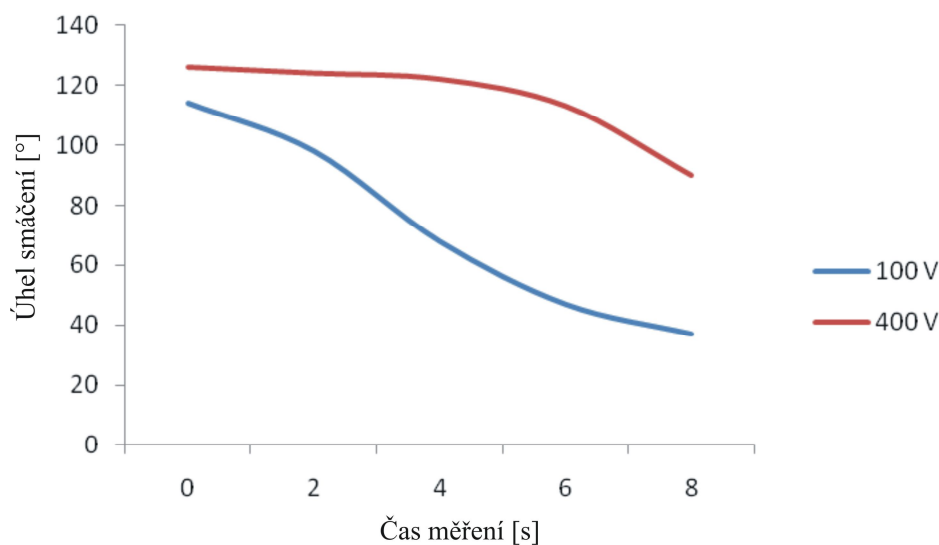


Obr. 80 Závislost úhlu smáčení na hodnotě záporného napětí.

Modifikace nanovláken chitosan/PEO v metanové plazmě vede k hydrofobizaci tohoto materiálu. Nemodifikované vzorky se charakterizovaly silnými hydrofilními vlastnostmi, prakticky již po nanesení kapičky vody na jejich povrch se úhel smáčení rovnal 0° (kapička vody byla téměř okamžitě absorbována materiálem).

Jak je vidět na Obr. 80, se zvyšující se hodnotou záporného napětí se zvyšuje i hodnota úhlu smáčení. Maximální hodnota úhlu smáčení byla 126° pro vzorek modifikovaný při záporném napětí -400V . Dalším zvýšením záporného napětí smáčivost mírně klesala.

Při určování úhlu smáčení pórovitých struktur je velmi důležitá doba trvání zkoumání. Obrázek 81 ukazuje závislost úhlu smáčení modifikovaných vzorků na době trvání testu.



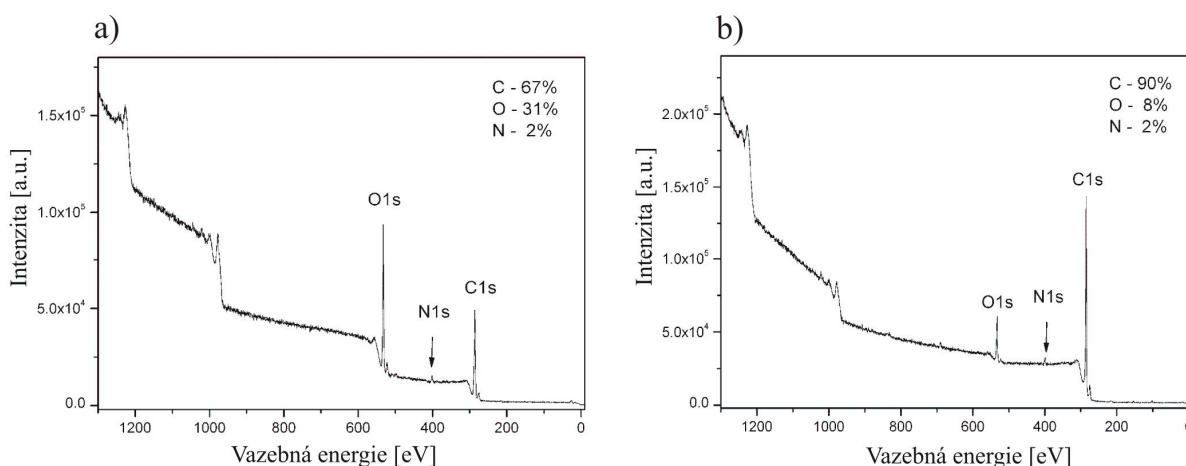
Obr. 81 Závislost úhlu smáčení na čase.

Jak vyplývá z Obr. 81, úhel smáčení se snižuje v závislosti na uplynulém čase. Dále z Obr. 81 lze konstatovat, že nanovlákná modifikovaná při vyšším záporném napětí se charakterizovala menší schopností absorpce vody. Tyto vzorky vykazovaly menší pokles úhlu smáčení v závislosti na čase.

6.7 Výsledky zkoumání pomocí spektroskopie XPS

Studie provedené pomocí techniky XPS umožnily zjistit změny v chemickém složení nanovláken chitosan/PEO. Na Obr. 82a a 82b jsou uvedeny přehledová spektra XPS vzorků nemodifikovaných a modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí -600V.

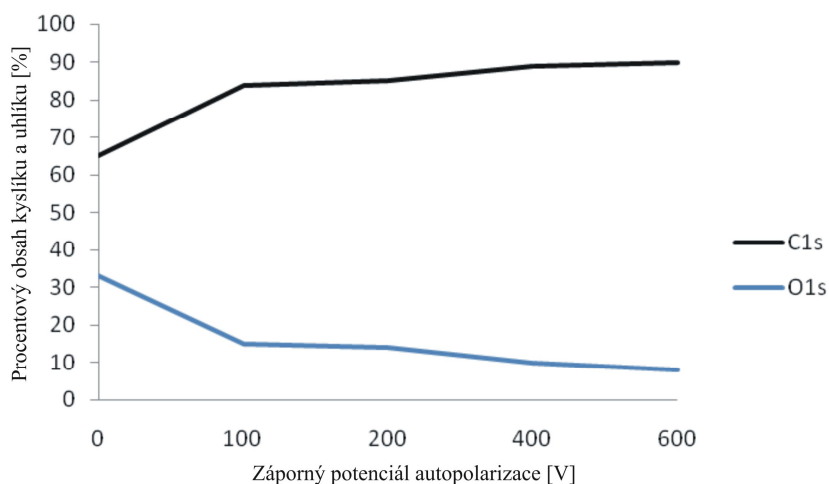
Pomocí XPS byly detekovány následující prvky: uhlík, kyslík a dusík. Pro kvantifikaci byly použity píky 1s (C1s, O1s a N1s). Nemodifikované vzorky ukázaly elementární složení, které lze očekávat od chemické struktury chitosanu. Mírně vyšší obsah uhlíku může být vysvětlen malým množstvím PEO v nanovláknenných vzorcích.



Obr. 82 Přehledová spektra XPS: a) nemodifikovaný vzorek, b) vzorek modifikovaný v metanové plazmě se záporným napětím – 600 V.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že působení metanové plazmy vede k významnému poklesu množství kyslíku v modifikovaných vzorcích. Pravděpodobně jsou během modifikace OH skupiny oddělovány od polymerního řetězce v důsledku interakce s aktivními složkami plazmy (to může být také důvodem vyšší hydrofobizace modifikovaných vzorků). Během modifikace mohou být také deponovány tenké uhlíkové vrstvy na povrchu vzorků. Pravděpodobně probíhají oba procesy.

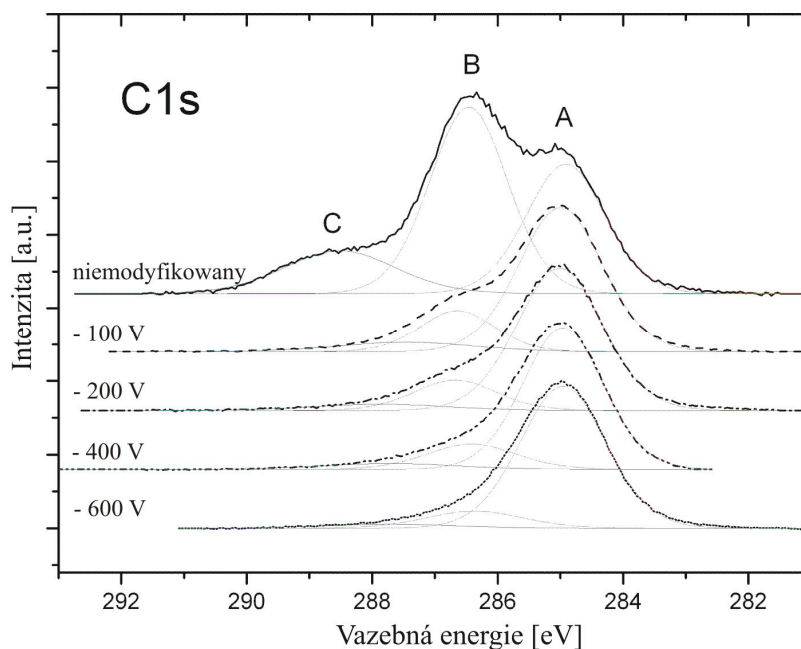
Změny v chemickém složení nanovláken chitosan/PEO modifikovaných v metanové plazmě při různých hodnotách záporného napětí jsou uvedeny na Obr. 83.



Obr. 83 Procentový obsah kyslíku a uhlíku v nanovláčenné vrstvě chitosan/PEO po modifikaci v metanové plazmě, v závislosti na hodnotě použitého záporného napětí.

Z Obr. 83 je zřejmé, že s rostoucím záporným napětím stoupá obsah uhlíku a klesá obsah kyslíku ve vzorcích modifikovaných metanovou plazmou. Obsah dusíku se během modifikace neměnil.

Změny ve struktuře chitosanu byly také pozorovány pomocí C1s spektra s vysokým rozlišením, viz (Obr. 84).



Obr. 84 XPS spektra s vysokým rozlišením vzorků nemodifikovaných a modifikovaných metanovou plazmou s různými hodnotami záporného napětí.

Nemodifikované vzorky chitosan/PEO ukázaly tři hlavní komponenty (Obr. 84). Komponent A může být přiřazen C-C nebo C-H vazbě. Komponent B může být spojen s C-O,

C-OH nebo C-N vazbami [158,159]. Jeho obsah se s rostoucím záporným napětím významně snižuje a prakticky tento komponent mizí při vyšších hodnotách záporného napětí. Jak bylo již zmíněno, je to pravděpodobně spojeno s oddělením skupin OH od polymerního řetězce a vznikem tenké uhlíkové vrstvy na povrchu vzorků. Poslední komponent C je obvykle spojen se skupinami karboxylovými nebo skupinami O-C-O a O=C-N, které se vyskytují v chemické struktuře chitosanu. Tento komponent také mizí při vyšších hodnotách záporného napětí.

6.8 Výsledky testování přežití bakterie *Escherichia coli* po kontaktu s nanovláknennou vrstvou chitosan/PEO

Výsledky zkoumání přežití bakterii *Escherichia coli* po kontaktu se vzorky nanovláknenné vrstvy (chitosan/PEO) po modifikaci v metanové plazmě při různých záporných napětích jsou uvedeny v tabulce 7 ($V_B = 0$ znamená nemodifikovaný kontrolní vzorek).

Tabulka 7 Přežití bakterií *Escherichia coli* po kontaktu se vzorky modifikovanými při různých hodnotách záporného napětí V_B .

V_B	Živé	Mrtvé	Součet	Procento živých	Průměrné přežití	Směrodatná odchylka
0	167	0	167	100		
	221	0	221	100		
	182	1	183	99,45355		
	267	1	268	99,62687	99,7701	0,274728
100V	77	1	78	98,71795		
	125	2	127	98,4252		
	496	6	502	98,80478		
	560	6	566	98,93993	98,72196	0,21791
200V	278	1	279	99,64158		
	112	1	113	99,11504		
	73	0	73	100		
	292	1	293	99,6587	99,60383	0,365284
400V	69	16	85	81,17647		
	179	29	208	86,05769		
	184	54	238	77,31092		
	95	23	118	80,50847	81,26339	3,614082
600V	83	192	275	30,18182		
	62	156	218	28,44037		
	79	201	280	28,21429		
	45	97	142	31,69014	29,63165	1,629739

Jak vyplývá z tabulky 7, přežití bakterií *Escherichia coli* po kontaktu s kontrolním vzorkem ($V_B = 0$) bylo prakticky 100%. Po inkubaci bakteriální suspenze na vzorky nanovláken, které byly modifikovány při záporném napětí -100 V a -200 V, přežití bakterií bylo srovnatelné. V obou případech bylo procento živých bakterií téměř 100% a to je srovnatelné s nemodifikovaným vzorkem. Určité změny v přežití bakterií bylo možné pozorovat v případě vzorku modifikovaného při záporném napětí -400 V, kde procento mrtvých bakterií bylo kolem 20%. S ohledem na velikost úmrtnosti bakterií ve srovnání s kontrolním vzorkem, nelze v tomto případě pokládat vzorek za antibakteriální. Lze konstatovat fakt, že takto modifikovaný vzorek snižuje možnost přežití bakterií. Výrazný inhibiční efekt vykázal vzorek modifikovaný při záporném napětí -600 V. V tomto případě byla možnost přežití bakterií nejnižší, a to kolem 30%. Proto lze konstatovat, že jen nanovláknata modifikovaná při tak vysokém záporném napětí projevila antibakteriální účinky.

Z provedené analýzy je zřejmé, že existuje možnost ovlivňovat antibakteriální vlastnosti nanovláken (chitosan/PEO) v procesu modifikace metanovou plazmou. Je třeba zdůraznit, že významný vliv mělo i záporné napětí.

V. DISKUSE VÝSLEDKŮ

V odborné literatuře lze najít články týkající se možných použití uhlíkových vrstev v biomedicínských aplikacích. Speciálním typem polymerního materiálu je vlákenná vrstva vytvářená pomocí metody elektrostatického zvlákňování. Polymerní nanovláknenné vrstvy jsou díky unikátním vlastnostem široce používány v biomedicínských aplikacích. Tyto skutečnosti vedly autora této práce ke zkoumání možností modifikací polymerních nanovláken pomocí uhlíkových vrstev s cílem změny jejich biologických vlastností.

Pro dosažení cíle práce bylo naprojektováno a zprovozněno stanoviště k vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD (RF PACVD - Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). Vyrobené stanoviště splňuje stanovené úkoly. Použití RF generátoru o nominálním výkonu 1200 W, vhodná velikost komory, průměr RF elektrody a výkonný vakuový systém umožňují modifikace polymerních nanovláken pomocí metanové plazmy. Použité systémy řízení a měření umožňují přesnou kontrolu procesních parametrů. Kromě toho, návrh komory umožňuje další modernizace stanoviště pomocí magnetronu a připojením difuzní nebo turbomolekulární vývěvy.

Vzorky nanovláken byly vyrobeny z roztoku dvou polymerů: chitosanu a PEO. Optimální složení roztoku (typ rozpouštědel a jejich koncentrace, objemový poměr polymerů) a volba vhodných parametrů elektrostatického zvlákňování umožnili vytvořit nanovláknennou vrstvu chitosan/PEO. Procesy elektrostatického zvlákňování byly provedeny pomocí moderní technologie Nanospider. Vzorky nanovláken chitosan/PEO byly modifikovány v metanové plazmě při různých parametrech procesu. Modifikované vzorky byly následně charakterizovány z hlediska jejich fyzikálně-chemických a biologických vlastností.

V průběhu předběžné analýzy byla zjištěna změna barvy vzorků modifikovaných v metanové plazmě. Po plazmové úpravě povrch nanovláknenné vrstvy měnil barvu od bílé až po více nebo méně tmavě hnědou. Tato změna barvy může naznačovat, že v důsledku plazmové modifikace dochází k depozici uhlíkové vrstvy na povrch polymerní nanovláknenné vrstvy. Ze získaných výsledků je zřejmé, že na intenzitu barvy modifikovaných vzorků mají vliv parametry plazmových procesů. Vzorky modifikované po delší dobu procesu se charakterizovaly mírně tmavší barvou a podobný efekt byl pozorován i u plazmových procesů, které byly prováděny při zvýšeném průtoku metanu. Zvýšení tlaku v reakční komoře nezpůsobilo významné změny v barvě upravených vzorků. Dále bylo zjištěno, že zvýšení záporného potenciálu autopolarizace od -100 V do -400 V působilo tmavší barvu vzorků,

avšak barva povrchu nanovlákných vrstev modifikovaných při záporném napětí -600 V byla podobná barvě vzorku upraveného při -400 V.

V této fázi studie bylo dále zjištěno, že modifikace nanovláken chitosan/PEO v metanové plazmě při záporném napětí -700 V vede k jejich zničení.

Analýza provedená pomocí SEM umožnila stanovit vliv parametrů plazmové modifikace na stav povrchu nanovláken. Nanovlákná modifikovaná při záporném potenciálu autopolarizace od -100 V do -300 V neprokázala změny v morfologii povrchu. V takovém rozsahu záporného napětí změna tlaku v pracovní komoře, množství přiváděného plynu a doba procesu neovlivňovala podstatně morfologii povrchu modifikovaných nanovláken. Použití vyšších hodnot záporného napětí způsobovalo změny ve stavu povrchu modifikovaných nanovláken. Neupravená nanovlákná byla charakterizována hladkým povrchem. Plazmová modifikace při záporném napětí -400V a -600V působila zvětšení specifického povrchu nanovláken, což se projevuje jejich vysokou pórovitostí.

Skutečnost změn v morfologii povrchu nanovláken lze vysvětlit depozicí uhlíkové vrstvy nebo procesem leptání polymerního materiálu. S největší pravděpodobností, oba procesy probíhají současně. V tomto případě je třeba zdůraznit, že po modifikaci v metanové plazmě, prostory mezi nanovláknami zůstávají „volné“. To znamená, že uhlíkové vrstvy jsou tvořeny pouze na povrchu nanovláken. Proto nanovlákná vrstva zachovává svou základní vlastnost, což je propustnost pro plyny. Tato funkce je velmi důležitá z hlediska použití tohoto materiálu v biomedicínských aplikacích.

Studie smáčivosti ukázaly hydrofilní charakter vzorků nemodifikovaných v metanové plazmě, kdy kapička vody byla téměř okamžitě absorbována materiálem vzorku. Oproti tomu vzorky upravené v metanové plazmě byly charakterizovány hydrofobními vlastnostmi. Dále bylo zjištěno, že zvýšení záporného potenciálu autopolarizace vedlo ke zvýšení úhlu smáčení. Maximální úhel 126° byl určen pro vzorky modifikované při záporném napětí - 400 V. Vzorky modifikované plazmou s vyšším napětím (-600 V) se vyznačovaly mírně nižší hodnotou úhlu smáčení (122°).

V této studii byla také analyzována hodnota úhlu smáčení pro vzorky modifikované při různých hodnotách záporného napětí v závislosti na čase, ve kterém probíhalo měření. Analýza výsledků ukázala, že vzorky modifikované při vyšším napětí vykazovaly menší pokles úhlu smáčení v závislosti na čase měření.

Studie provedené pomocí spektroskopie XPS umožnily stanovení chemického složení nanovláken chitosan/PEO modifikovaných v metanové plazmě při různých hodnotách záporného potenciálu autopolarizace. Bylo zjištěno, že s rostoucím záporným napětím stoupá

obsah uhlíku a klesá obsah kyslíku ve vzorcích modifikovaných metanovou plazmou. Může to být důsledkem depozice uhlíkové vrstvy na povrchu upravených vzorků nebo oddělením skupin OH od polymerního řetězce. Tato skutečnost může vysvětlovat hydrofobní charakter modifikovaných vzorků.

Změny v chemické struktuře nanovláken chitosan/PEO byly také studovány pomocí analýzy spekter XPS s vysokým rozlišením. Analýza těchto spekter umožnila identifikace následujících chemických vazeb ve struktuře nemodifikovaných vzorků: C-C, C-H, C-O, C-OH, C-N, O-C-O a O=C-N. Obsah těchto vazeb ve vzorcích modifikovaných metanovou plazmou klesá s rostoucími hodnotami záporného napětí. Tento efekt lze vysvětlit oddělením skupin OH od polymerního řetězce a vznikem tenké uhlíkové vrstvy na povrchu vzorků.

Výsledky testování přežití bakterie *Escherichia coli* po kontaktu s nanovláknennou vrstvou chitosan/PEO ukázaly významný vliv záporného potenciálu autopolarizace na úmrtnost bakterií. Kontrolní vzorek a vzorky modifikované s potenciálem -100 V a -200 V ukázaly téměř stoprocentní přežití bakterií, zatímco v případě nanovláken modifikovaných při záporném napětí -400 V byl pozorován omezený růst bakterií, kde počet mrtvých bakterií byl přibližně 20%. Výrazný inhibiční efekt vykázal vzorek modifikovaný při záporném napětí -600 V. V tomto případě možnost přežití bakterií byla nejmenší, a to kolem 30%.

VI. ZÁVĚRY

1. V rámci práce bylo naprojektováno a zprovozněno stanoviště pro vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD.
2. Bylo zvoleno optimální složení roztoku, ze kterého byla vyrobena nanovlákněná vrstva chitosan/PEO procesem elektrostatického zvlákňování pomocí unikátní technologie Nanospider.
3. Byla vyvinuta a optimalizována technologie vytváření uhlíkových vrstev na povrchu nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO.
4. Byla provedena analýza vlivu základních parametrů plazmových procesů na vlastnosti nanovláken chitosan/PEO.
5. V důsledku modifikací nanovlákněné vrstvy v metanové plazmě dochází ke změně její barvy. Plazmová modifikace při záporném napětí -700 V a vyšším vede k zničení vzorku.
6. Analýza SEM ukázala významný vliv záporného potenciálu autopolarizace na stav povrchu polymerních nanovláken. Vzorky modifikované při vyšším napětí se vyznačovaly silně zvětšeným specifickým povrchem.
7. Studie smáčivosti ukázaly hydrofilní charakter nemodifikovaných vzorků. Vzorky modifikované pomocí metanové plazmy se charakterizovaly hydrofobními vlastnostmi. Zvýšení záporného potenciálu autopolarizace vedlo ke zvýšení úhlu smáčení.
8. Analýza XPS ukázala, že s rostoucím záporným napětím stoupá obsah uhlíku a klesá obsah kyslíku ve vzorcích modifikovaných metanovou plazmou.
9. Výsledky testování přežití bakterie *Escherichia coli* po kontaktu s nanovlákněnou vrstvou chitosan/PEO ukázaly, že existuje možnost ovlivňovat antibakteriální vlastnosti vrstvy procesem modifikace metanovou plazmou.

VII. SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

<i>Obr. 1. Elektrostatické zvlákňování: a) schéma stanoviště, b) průběh procesu [23].</i>	11
<i>Obr. 2 Schéma stanoviště elektrického zvlákňování soustavou trysek [25]</i>	12
<i>Obr. 3 Schéma soustavy se zvlákňujícími deskami: a) s jednou deskou, b) se čtyřmi deskami [26].</i>	13
<i>Obr. 4 Schéma soustavy zařízení se zvlákňující hlavici [27].</i>	14
<i>Obr. 5 Teflonová trubka: a) obraz SEM pórovité struktury materiálu, b) rozmístění a velikost otvorů v trubce [28].</i>	15
<i>Obr. 6 Stanoviště k elektrovlákňování s polymerní trubkou plnící funkci trysky [28].</i>	15
<i>Obr. 7 Schéma stanoviště elektrovlákňování z polymerních bublin [30].</i>	16
<i>Obr. 8 Proces elektrovlákňování metodou bubble-electrospinning: a) snímek bublin, b) snímek vláken [31].</i>	17
<i>Obr. 9 Snímky prezentující: a) soustava polymerních trysek vytvářených na povrchu válce, b) zařízení používané k vytváření polymerních nanovláken v průmyslovém měřítku [33].</i>	18
<i>Obr. 10 Schémata topných systémů používaných při elektrostatickém zvlákňování roztavených polymerů: a) topení s použitím cirkulace tepla pro polymer s teplotou tání 90° C, b) topení s použitím horkého proudu vzduchu pro polymer s teplotou tání 320° C [34].</i>	18
<i>Obr. 11 Schéma stanoviště koaxiálního elektrostatického zvlákňování [35].</i>	19
<i>Obr. 12 Snímky prezentující vznik: a) polymerní kapky složené z obou roztoků, b) Taylorova kužele, c) proudu polymerních roztoků [36].</i>	19
<i>Obr. 13 Snímky prezentující strukturu vláken želatina/polykaprolakton (plášť/jádro): a) obraz SEM, b) obraz TEM [37].</i>	20
<i>Obr. 14 Metoda usměrněného elektrostatického zvlákňování: a) sběrná elektroda ve tvaru rotujícího bubnu ; snímky SEM polymerních nanovláken po elektrovlákňování: b) 40 min., c) 2,5 h [49].</i>	21
<i>Obr. 15 Schéma stanoviště k elektrovlákňování s třemi pomocnými elektrodami [50].</i>	22
<i>Obr. 16 Snímky nanovlákněné vrstvy vyrobené elektrostatickým zvlákňováním v soustavě: a) bez pomocných elektrod, b) s třemi pomocnými elektrodami [50].</i>	22
<i>Obr. 17 Metoda usměrněného elektrostatického zvlákňování: a) schéma stanoviště s děleným kolektorem, b) snímek nanovláken zavěšených mezi křemennými destičkami, c) snímek SEM dvou vrstev nanovláken s různou orientací směru [51].</i>	23
<i>Obr. 18 Vytváření polymerních vláken metodou melt-blown: a) schéma stanoviště, b) schéma zvlákňující trysky [52].</i>	24

<i>Obr. 19 Vytváření polymerních vláken metodou jet blown: a) schéma zvlákňující soustavy b) schéma vzniku vlákna s označenými oblastmi deformace proudu směsi plynu a polymeru: 1- vířivý pohyb, 2- oblast prodloužení proudu, 3- oblast vzniku vlákna [54].</i>	25
<i>Obr. 20 Snímky SEM vláknin Chitosanu 10 získané elektrostatickým zvlákňováním z roztoků o různých koncentracích chitosanu: a) 6 %, b) 7 %, c) 8 % [60].</i>	27
<i>Obr. 21 Vliv dichlormethanu na strukturu vláken při různých objemových poměrech obou rozpouštědel TFA/DCM: a) 90/10, b) 80/20, c) 70/30 [60].</i>	28
<i>Obr. 22 Vliv koncentrace vodného roztoku kyseliny octové na strukturu vláken; snímky vláken při různých koncentracích: a) 10%, b) 30%, c) 50%, d) 70%, e) 90% [63].</i>	29
<i>Obr. 23 Vliv molární hmotnosti a koncentrace chitosanu na stav vláken: a) 30,000 g/mol, 10%; b) 106,000 g/mol, 6%; c) 106,000 g/mol, 7%; d) 106,000 g/mol, 8%; e) 398,000 g/mol, 2.5% [63].</i>	30
<i>Obr. 24 Snímky SEM chitosanových vláken vytvářených při různé intenzitě elektrického pole (kV/cm): a) 1, b) 2, c) 3, d) 4,5, e) 5, f) 9 [63].</i>	31
<i>Obr. 25 Snímky SEM vláknenných vrstev vyrobených z roztoků o různých koncentracích a při různých hmotnostních poměrech chitosan/PVA: a) 6% -11/89, b) 6% na 17/83; c) 4% - 25/75, d) 3% -50/50 [66].</i>	32
<i>Obr. 26. Snímky SEM vláknenných vrstev vyrobených z roztoků o různých koncentracích a při různých hmotnostních poměrech chitosan/PEO: a) 2%, 100/0; b) 2,05%, 90/10; c) 2,1%, 80/20, d) 2,2%, 60/40 [68].</i>	34
<i>Obr. 27 Snímky SEM vláknenných vrstev vyrobených z roztoků chitosan/PEO (90/10) obsahujících: a) 0,3 % Tritonu X-100TM, b) 0,3 % Tritonu X-100TM a 10 % dimethylsulfoxidu [68].</i>	35
<i>Obr. 28 Diamant: a) Tetraedrické uspořádání atomů uhlíku, b) základní mřížka diamantu [85].</i>	38
<i>Obr. 29 Model struktury grafitu [89].</i>	39
<i>Obr. 30 Snímek grafenu: a) snímek grafenové plochy, b) snímek pomocí mikroskopu TEM s vyznačenou délkou vazeb uhlík-uhlík [93].</i>	40
<i>Obr. 31 Model fullerenu C₆₀ [103].</i>	41
<i>Obr. 32 Nanotrubičky: a) schéma zobrazující jednostěnnou nanotrubičku a jednotlivé vrstvy grafenu, b) víceštěnná nanotrubička [105, 106].</i>	41
<i>Obr. 33 Trojitý fázový diagram klasifikující uhlíkové vrstvy [109].</i>	43
<i>Obr. 34 Klasifikace uhlíkových vrstev v závislosti na obsahu vodíku a typu vazeb C-C [110].</i>	43
<i>Obr. 35 Schéma průřezu nanovlákn: a) nemodifikované; b) po leptání s lineárním mechanismem; c) po leptání s difúzním mechanismem [111].</i>	44

<i>Obr.36 Nemodifikovaná nanovláknenná vrstva: a) snímek SEM; b) diagram ukazující frekvence výskytu nanovláken s určitým průměrem ve zkoumané oblasti nanovláknenné vrstvy [111].</i>	45
<i>Obr.37 Nanovláknenná vrstva modifikovaná na keramickém držáku, při výkonu RF 10 W: a) snímek SEM; b diagram ukazující frekvence výskytu nanovláken s určitým průměrem ve zkoumané oblasti nanovlákniny [111].</i>	45
<i>Obr. 38 Nanovláknenná vrstva modifikovaná přímo na elektrodě, při výkonu RF 50 W: a) snímek SEM; b diagram ukazující frekvence výskytu nanovláken s určitým průměrem ve zkoumané oblasti nanovláknenné vrstvy [111].</i>	45
<i>Obr. 39 Snímky AFM nanovláken vyrobených z PA6: a) nemodifikované; po plazmatické modifikaci b) v době 60 s , c) v době 300 s [112].</i>	46
<i>Obr. 40 Snímky ESEM, smáčivost nanovláken vyrobených z PA6: a) nemodifikované; b) po plazmatické modifikace v době 60 s [112].</i>	46
<i>Obr. 41 Snímky ESEM smáčivosti nemodifikovaných vláken vyrobených z PP metodou: a) needlepunch; b) melt-blown [113].</i>	47
<i>Obr. 42 Snímky ESEM smáčivosti vláken vyrobených z PP metodou needlepunch modifikovaných pomocí kyslíkové plazmy za čas: a) 10 s; b) 60 s [113].</i>	47
<i>Obr. 43 Snímky ESEM smáčivosti vláken vyrobených z PP metodou melt-blown modifikovaných pomocí kyslíkové plazmy po dobu: a) 10 s; b) 60 s [113].</i>	48
<i>Obr. 44 Adsorpce vody vzorků vyrobených z PP pomocí metody needlepunch modifikovaných, kyslíkovou plazmou za dobu 60,30 a 10 s [113].</i>	48
<i>Obr. 45 Adsorpce vody vzorků vyrobených z PP metodou melt-blown modifikovaných kyslíkovou plazmou za dobu 60,30 a 10 s [113].</i>	49
<i>Obr. 46 Závislost úhlu smáčení na době plazmové modifikace nanovlákniny PLGA: □ plazma buzená v amoniaku , ○ kyslíková plazma [114].</i>	49
<i>Obr. 47 Snímky kapky vody na povrchu nanovlákniny PLGA: a) vzorek nemodifikované plazmou; vzorky po modifikaci b) v kyslíkové plazmě, c) v plazmě buzené v amoniaku, doba procesu - 300 s [114].</i>	50
<i>Obr. 48. Výsledky zkoumání degradace in vivo v roztoku PBS nanovlákniny PLGA: nemodifikovaná plazmou ■, modifikovaná kyslíkovou plazmou ●, pomocí plazmy buzené v amoniaku ▲; čas plazmové modifikace – 30 s [114].</i>	50
<i>Obr. 49 Výsledky zkoumání adheze myších fibroblastů do povrchu nanovlákniny PLGA: a) nemodifikované plazmou b) modifikované pomocí plazmy buzené v amoniaku; c) rozvoj fibroblastů v 1,3 a 5 dni pěstování na povrchu nanovlákniny nemodifikované a modifikované plazmou [114].</i>	51
<i>Obr. 50 Vliv doby plazmové modifikace má úhel smáčení a hysterezi smáčení pro nanovlákninu vyrobenou na bázi celulózy [116].</i>	52

<i>Obr. 51 Snímky SEM buněk fibroblastů kultivovaných na povrchu modifikovaných a nemodifikovaných polymerních nanovláknenných vrstev; doba kultivace 24 hodin [118].</i>	54
<i>Obr. 52 Stupeň proliferace buněk fibroblastů na povrchu nanovláknenných vrstev v určitých časových intervalech kultivace buněk: ○-nemodifikovaná vrstva PGA, ●-modifikovaná vrstva PGA, △ - nemodifikovaná vrstva PLGA, ▲- modifikovaná vrstva PLGA, □- nemodifikovaná vrstva PLLA, ■- modifikovaná vrstva PLLA [118].</i>	54
<i>Obr. 53 Fragment králičí kosti s viditelnými vadami: a) před implantací, b) po implantaci hedvábné nanovlákniny [126].</i>	55
<i>Obr. 54 Kolagenní nanovláknenná vrstva použitá k regeneraci myší kůže: a) 2 týdny, b) 8 týdnů po implantaci [132].</i>	56
<i>Obr. 55 Rekonstrukce kyčelní aorty u králíka vyrobené z nanovláknenného materiálu PCL/kolagen</i>	57
<i>Obr. 56 Schéma stanoviště pro vytváření uhlíkových vrstev metodou rozkladu metanu ve vysokofrekvenční plazmě RF PACVD; (UV – uzavírací ventil; VA- vakuometr; ŠV - škrtící ventil; V - vývěva).</i>	62
<i>Obr. 57 Schéma vakuové komory plazmového stanoviště RF PACVD (pohled zepředu): 1 – Odvzdušňovací ventil, 2 – uzavírací ventil, 3 – boční příruba, 4 – elektroda RF, 5 – spojení s vakuovou soustavou.</i>	64
<i>Obr. 58 Elektroda stanoviště RF PACVD: a) pohled v řezu; b) pohled na horní část elektrody s chladicími kanály.</i>	65
<i>Obr. 59 Způsob uchycení elektrody ke spodní desce komory.</i>	66
<i>Obr. 60 Pohled na součásti vakuového systému.</i>	67
<i>Obr. 61 Ovládací panel mikroprocesorů kontrolující regulátory průtoku.</i>	68
<i>Obr. 62 Regulátory průtoku plynu a směšovač.</i>	68
<i>Obr. 63 Pohled na stanoviště RF PACVD.</i>	68
<i>Obr. 64 Schéma systému Nanospider.</i>	69
<i>Obr. 65 Snímek systému Nanospider: 1- ocelový válec, 2- nádrž s roztokem polymeru, 3- záporná elektroda, 4- spunbond, 5- polymerní kryt.</i>	70
<i>Obr. 66 Snímek stanoviště Nanospider.</i>	70
<i>Obr. 67 Snímek řídicích a měřících systémů stanoviště.</i>	71
<i>Obr. 68 Princip měření kontaktního úhlu. Povrch a) smáčen, b) nesmáčen, θ-úhel smáčení.</i>	76
<i>Obr. 69 Změna barvy nanovláknenné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě: a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci s pracovním tlakem: b) 30 Pa, c) 60 Pa, další parametry procesu: záporný potenciál autopolarizace - 400V, průtok metanu 25 sccm, doba modifikací 5 min.</i>	80

<i>Obr. 70 Změna barvy nanovlákněné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě: a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci po dobu: b) 5 min, c) 10 min; další parametry procesu: záporný potenciál autopolarizace - 400V, průtok metanu 25 sccm, tlak 30 Pa.</i>	80
<i>Obr. 71 Změna barvy nanovlákněné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě: a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci při průtoku metanu b) 25 sccm, c) 15 sccm; další parametry procesu: záporný potenciál autopolarizace - 400V, doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa.</i>	81
<i>Obr. 72 Změna barvy nanovlákněné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě: a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci při záporném potenciálu autopolarizace b) -100 V, c) -200 V, d) -400 V, e) -600 V; další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa.</i>	82
<i>Obr. 73 Degradace nanovlákněné vrstvy po modifikaci při záporném potenciálu autopolarizace -700 V; další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtok metanu 25 sccm.</i>	82
<i>Obr. 74 Snímky SEM nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikovaná; modifikovaná při tlaku a záporném napětí: b) 30 Pa/-200 V; c) 20 Pa/-300 V; d) 80 Pa/-300 V; doba modifikace 5 min, průtok metanu 25 sccm.</i>	83
<i>Obr. 75 Snímky SEM nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikované; modifikované při průtoku metanu a záporném napětí: b) 15 sccm/-200 V; c) 50 sccm/-200 V; d) 25 sccm/-300 V; doba modifikace 5 min, pracovní tlak 30 Pa.</i>	84
<i>Obr. 76 Snímky SEM nanovlákněné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikovaná; modifikovaná po dobu a při záporném napětí: b) 2,5 min/-200 V; c) 12,5 min/-200 V; d) 5 min/-300 V; průtok metanu 25 sccm, pracovní tlak 30 Pa.</i>	84
<i>Obr. 77 Snímky SEM polymerních nanovlákněných vrstev: a) nemodifikované a modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí: b) -100V, c) -200V, d) -400V, e) -600V.</i>	85
<i>Obr. 78 Snímky SEM nanovláken modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí -400 V, při různých zvětšeních.</i>	86
<i>Obr. 79 Snímky SEM nanovláken, na levé straně jsou uvedené snímky nemodifikovaného vzorku a na pravé straně jsou snímky vzorku modifikovaného v metanové plazmě při záporném napětí -600 V, při různých zvětšeních</i>	87
<i>Obr. 80 Závislost úhlu smáčení na hodnotě záporného napětí.</i>	89
<i>Obr. 81 Závislost úhlu smáčení na čase.</i>	89
<i>Obr. 82 Přehledová spektra XPS: a) nemodifikovaný vzorek, b) vzorek modifikovaný v metanové plazmě se záporným napětím – 600 V.</i>	90
<i>Obr. 83 Procentový obsah kyslíku a uhlíku v nanovlákněné vrstvě chitosan/PEO po modifikaci v metanové plazmě, v závislosti na hodnotě použitého záporného napětí.</i>	91

<i>Obr. 84 XPS spektra s vysokým rozlišením vzorků nemodifikovaných a modifikovaných metanovou plazmou s různými hodnotami záporného napětí.</i>	91
<i>Tabulka 1 Ukázkové hodnoty polymerních vláken vyráběných elektrostatickým zvlákňováním z roztavených polymerů a roztoků polymerů.</i>	21
<i>Tabulka 2 Vybrané nanovláčenné struktury na bázi chitosanu</i>	36
<i>Tabulka 3 Vybrané vlastnosti alotropických modifikací a jiných forem uhlíku [84].</i>	37
<i>Tabulka 4 Vlastnosti vybraných typů nemodifikovaných uhlíkových vrstev ve srovnání s diamantem a grafitem [108].</i>	42
<i>Tabulka 5 Výsledky smáčivosti nanovláčenných vrstev modifikovaných v kyslíkové plazmě s přidáním odpařené kyseliny akrylové, N-nemodifikovaná, M- modifikována nanovláčnina [118].</i>	53
<i>Tabulka 6 rozsah parametrů depozice uhlíkové vrstvy na vybraných vzorcích nanovláken chitosan/PE0.</i>	74
<i>Tabulka 7 Přežití bakterie Escherichia coli po kontaktu se vzorky modifikovanými při různých hodnotách záporného napětí V_B.</i>	92

VIII. LITERATURA

- [1] R. Gopal, S. Kaur, Z. Ma, C. Chan, S. Ramakrishna, T. Matsuura: *Electrospun nanofibrous filtration membrane*, Journal of Membrane Science 281 (2006) 581–586.
- [2] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna: *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites Science and Technology 63 (2003) 2223–2253.
- [3] S. Agarwal, J. H. Wendorff, A. Greiner: *Use of electrospinning technique for biomedical applications*, Polymer 49 (2008) 5603–5621.
- [4] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen: *Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces*, Surface and Interface Analysis, 2008; 40: 597–600.
- [5] N. Gomathi, A. Sureshkumar, S. Neogi: *RF plasma-treated polymers for biomedical applications*, Current Science, vol. 94, No. 11, 10 June 2008.
- [6] D.P. Dowling, P.V.Kola, K.Donnelly, T.C.Kelly, K.Brumitt, L.Lloyd, R.Eloy, M.Therin, N.Weill: *Evaluation of diamond-like carbon coated orthopaedic implants*, Diamond and Related Materials, 6(1997) 390-393.
- [7] M. Allen, B. Myer, and N. Rushton: *In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications*, Journal of Biomedical Materials Research, 58(2001) 319-328.
- [8] S. Mitura i in., *Nanokrystaliczny diament dla medycyny*, Inżynieria Materiałowa, 3(2000).
- [9] K. Bąkiewicz, T. Pietras, A. Strzelecki, K. Szmigielski, P. Niedzielski, P. Górski, S. Mitura: *Wpływ nanokrystalicznego diamentu na procesy peroksydacji lipidów w surowicy krwi*, Inżynieria Materiałowa, 6(2000) 239-241.
- [10] K. Mitura, P. Niedzielski, G. Bartosz, J. Moll, B. Walkowiak, Z. Pawłowska, P. Louda, M. Kieć-Świerczyńska, S. Mitura: *Interactions between carbon coatings and tissue*, Surface & Coatings Technology, 201(2006) 2117–2123.
- [11] W. Okrój, M. Kamińska, L. Klimek, W. Szymański, B. Walkowiak: *Blood platelets in contact with nanocrystalline diamond surfaces*, Diamond and Related Materials; 15(2006) 1535-1539.
- [12] V.M. Elinson, V.V. Sleptsov, A.N. Laymin, V.V. Potrasyay, L.N. Kostuychenko, A.D. Moussina: *Barrier properties of carbon films deposited on polymer-based devices in aggressive environments*, Diamond and Related Materials 8 (1999) 2103–2109.
- [13] J. Wang, N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, H. Sun, Z.Y. Liu, P.K. Chu: *The effects of amorphous carbon films deposited on polyethylene terephthalate on bacterial adhesion*, Biomaterials 25 (2004) 3163–3170.
- [14] N. Laube, L. Kleinen, J. Bradenahl, A. Meißner: *Diamond-like-carbon coatings on ureteral stents - a new strategy in reducing formation of crystalline bacterial biofilms?*, Journal of Urology 177(5): 1923-1927, May 2007.

-
- [15] G. Dearnaley, J. H. Arps: *Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review*, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2518 – 2524.
- [16] D J LI, H Q GU: *Cell attachment on diamond-like carbon coating*, Bulletin of Materials Science, Vol. 25, No. 1, February 2002, pp. 7–13.
- [17] S. C. Baker, N. Atkin, P. A. Gunning, N. Granville, K. Wilson, D. Wilson, J. Southgate: *Characterisation of electrospun polystyrene scaffolds for three-dimensional in vitro biological studies*, Biomaterials 27 (2006) 3136–3146.
- [18] X. Zhu, K.-S. Chian, M.-B. Eng Chan-Park, S.-T. Lee: *Effect of argon-plasma treatment on proliferation of human-skin-derived fibroblast on chitosan membrane in vitro*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, Volume 73A, Issue 3, pp. 264–274, 1 June 2005.
- [19] K. Fujihara, M. Kotaki, S. Ramakrishna: *Guided bone regeneration membrane made of polycaprolactone/calcium carbonate composite nano-fibers*, Biomaterials 26 (2005) 4139–4147.
- [20] J. Venugopal, S. Low, A.-T. Choon, A. Bharath Kumar, S. Ramakrishna: *Electrospun-modified nanofibrous scaffolds for the mineralization of osteoblast cells*, Journal of Biomedical Materials Research: Part A, 2008 May;85 (2) 408–17.
- [21] H.-S. Yoo, T.-G. Kim, T.-G. Park: *Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews 61 (2009) 1033–1042.
- [22] J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen, N. C. Beck Tan: *Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers*, Polymer 42 (2001) 8163–8170.
- [23] C. Kriegel, K. M. Kit, D.J. McClements, J. Weiss: *Electrospinning of chitosan–poly(ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions*, Polymer 50 (2009) 189–200.
- [24] P.J. Brown, K. Stevens: *Nanofibers and Nanotechnology in Textiles*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 2007.
- [25] C. J. Angammana: *The effects of electric field on the multijet electrospinning process and fiber morphology*, IEEE Transactions on industry applications, vol. 47, no. 2, 2011.
- [26] N. M. Thoppey, J. R. Bochinski, L. I. Clarke, R. E. Gorga: *Unconfined fluid electrospun into high quality nanofibers from a plate edge*, Polymer 51 (2010) 4928–4936.
- [27] F.-L. Zhou, R.-H. Gong, I. Porat: *Three-jet electrospinning using a flat spinneret*, Journal of Materials Science, (2009) 44:5501–5508.
- [28] J.S. Varabhas, G.G. Chase, D.H. Reneker: *Electrospun nanofibers from a porous hollow tube*, Polymer 49 (2008) 4226–4229.
- [29] Liu Y, He JH, Yu JY, Xu L, Liu LF. Chinese Patent 2007 10036447.4.
- [30] R. Yang, J. He, L.-X., J. Yu: *Bubble-electrospinning for fabricating nanofibers*, Polymer 50 (2009) 5846–5850.

-
- [31] Y. Liu, J.-H. He: *Bubble electrospinning for mass production of nanofibers*, International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 8(3), 393-396, 2007.
- [32] O. Jirsak, F. Sanetnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, J. Chaloupek, WO2005-024101 (2005), Czech. Pat.
- [33] <http://www.elmarco.com/>
- [34] P. D. Dalton, D. Grafahrend, K. Klinkhammer, D. Klee, M. Möller: *Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations*, Polymer 48 (2007) 6823-6833.
- [35] R. Chen, C. Huang, Q. Ke, C. He, H. Wang, X. Mo: *Preparation and characterization of coaxial electrospun thermoplastic polyurethane/collagen compound nanofibers for tissue engineering applications*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 79 (2010) 315-325.
- [36] J. E. Díaz, A. F. Nieves, A. Barrero, M. Márquez, I. G. Loscertales: *Fabrication of structured micro and nanofibers by coaxial electrospinning*, Journal of Physics: Conference Series 127 (2008) 012008.
- [37] D. Han, S. T. Boyce, A. J. Steckl: *Versatile Core-Sheath Biofibers using Coaxial Electrospinning*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1094, 2008.
- [38] T. Song, Y.Z. Zhang, T.J. Zhou: *Fabrication of magnetic composite nanofibers of poly(ϵ -caprolactone) with FePt nanoparticles by coaxial electrospinning*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 303 (2006) 286-289.
- [39] J. Xie, X. Li, Y. Xia: *Putting electrospun nanofibers to work for biomedical research*, Macromolecular Rapid Communications, 2008, 29, 1775-1792.
- [40] N. Ogata, G. Lu, T. Iwata, S. Yamaguchi, K. Nakane, T. Ogihara: *Effects of ethylene content of Poly(Ethylene-co-vinyl alcohol) on diameter of fibers produced by melt-electrospinning*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 1368-1375 (2007).
- [41] D. Li, Y. Xia: *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?*, Advanced Materials, Volume 16, 1151-1170, 2004.
- [42] S. A. Sell, P. S. Wolfe, K. Garg, J. M. McCool, I. A. Rodriguez, G. L. Bowlin: *The use of natural polymers in tissue engineering: a focus on electrospun extracellular matrix analogues*, Polymers 2010, 2(4), 522-553.
- [43] C. Kriegel, K. M. Kit, D. J. McClements, J. Weiss: *Nanofibers as Carrier Systems for Antimicrobial Microemulsions. Part I: Fabrication and Characterization*, Langmuir 2009, 25, 1154-1161.
- [44] S. Changarn, J. D. Mendez, C. Weder, P. Supaphol: *Morphology and photophysical properties of electrospun light-emitting polystyrene/poly-(p-phenylene ethynylene) fibers*, Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293, 952-963.

-
- [45] N. Ogata, N. Shimada, S. Yamaguchi, K. Nakane, T. Ogiwara: *Melt-electrospinning of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(alirane)*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 105, 1127–1132 (2007).
- [46] S.B. Mitchell, J.E. Sanders: *A unique device for controlled electrospinning*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 110-120 (2006).
- [47] C.-C. Kuo, C.-T. Wang, W.-C. Chen: *Highly-aligned electrospun luminescent nanofibers prepared from polyfluorene/pmma blends: fabrication, morphology, photophysical properties and sensory applications*, Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293, 999–1008.
- [48] J. S. Choi, S. J. Lee, G. J. Christ, A. Atala, J. J. Yoo: *The influence of electrospun aligned poly(3-caprolactone)/collagen nanofiber meshes on the formation of self-aligned skeletal muscle myotubes*, Biomaterials 29 (2008) 2899–2906.
- [49] P. Katta, M. Alessandro, R. D. Ramsier, G. G. Chase: *Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector*, Nano Letters, 2004, 4 (11), 2215-2218.
- [50] Y. Wu, L. A. Carnell, R. L. Clark: *Control of electrospun mat width through the use of parallel auxiliary electrodes*, Polymer 48 (2007) 5653-5661.
- [51] D. Li, Y. Wang, Y. Xia: *Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films*, Advanced Materials, Vol. 16, 4, 361–366, (2004).
- [52] J. H. Beard, R. L. Shambaugh, B. R. Shambaugh, D. W. Schmidtke: *On-line measurement of fiber motion during melt blowing*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46 (22), 7340-7352.
- [53] C. J. Ellison, A. Phatak, D. W. Giles, C. W. Macosko, F. S. Bates: *Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup*, Polymer 48 (2007) 3306-3316.
- [54] S. Borkar, B. Gu, M. Dirmeyer, R. Delicado, A. Sen, B. R. Jackson, J. V. Badding: *Polytetrafluoroethylene nano/microfibers by jet blowing*, Polymer 47 (2006) 8337-8343.
- [55] K. Nakata, K. Fujii, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Numata, M. Kamiyama: *Poly(ethylene terephthalate) nanofibers made by sea-island-type conjugated melt spinning and laser-heated flow drawing*, Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28, 792–795.
- [56] J. Hu, X. Liu, P. X. Ma: *Induction of osteoblast differentiation phenotype on poly(L-lactic acid) nanofibrous matrix*, Biomaterials 29 (2008) 3815–3821.
- [57] D. Eckhardt, M. Groenewolt, E. Krause, H. G. Börner: *Rational design of oligopeptide organizers for the formation of poly(ethylene oxide) nanofibers*, Chemical Communications, 2005, 2814–2816.
- [58] A. Frenot, I. S. Chronakis: *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*, Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003) 64–75.
- [59] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan: *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*, Polymer 42 (2001) 261–272.

-
- [60] K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim, A. Nishida, H. Yamamoto: *Electrospinning of Chitosan*, Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25, 1600–1605.
- [61] P. Sangsanoh, O. Suwantong, A. Neamark, P. Cheepsunthorn, P. Pavasant, P. Supaphol: *In vitro biocompatibility of electrospun and solvent-cast chitosan substrata towards Schwann, osteoblast, keratinocyte and fibroblast cells*, European Polymer Journal 46 (2010) 428–440.
- [62] K. Ohkawa, K.-I. Minato, G. Kumagai, S. Hayashi, H. Yamamoto: *Chitosan nanofiber*, Biomacromolecules, 7, 3291–3294 (2006).
- [63] X. Geng, O.-H. Kwon, J. Jang: *Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution*, Biomaterials 26 (2005) 5427–5432.
- [64] S. De Vrieze, P. Westbroek, T. Van Camp, L. Van Langenhove: *Electrospinning of chitosan nanofibrous structures: feasibility study*, Journal of Materials Science, (2007) 42:8029–8034.
- [65] K.T. Shalumon, K.H. Anulekha, C.M. Girish, R. Prasanth, S.V. Nair, R. Jayakumar: *Single step electrospinning of chitosan/poly(caprolactone) nanofibers using formic acid/acetone solvent mixture*, Carbohydrate Polymers 80 (2010) 413–419.
- [66] L. Li, Y.-L. Hsieh: *Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers*, Carbohydrate Research 341 (2006) 374–381.
- [67] M. Spasova, N. Manolova, D. Paneva, I. Rashkov: *Preparation of chitosan-containing nanofibres by electrospinning of chitosan/poly(ethylene oxide) blend solutions*, e-Polymers 2004, no. 056.
- [68] N. Bhattarai, D. Edmondson, O. Veiseh, F. A. Matsen, M. Zhang: *Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility*, Biomaterials 26 (2005) 6176–6184.
- [69] P. Sangsanoh, P. Supaphol: *Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions*, Biomacromolecules, 7, 2710–2714 (2006).
- [70] S. Haider, S.-Y. Park: *Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution*, Journal of Membrane Science, 328, 90–96 (2009).
- [71] X.-J. Huang, D. Ge, Z.-K. Xu: *Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization*, European Polymer Journal, 43, 3710–3718 (2007).
- [72] Y. Zhang, X. Huang, B. Duan, B. Wu, S. Li, X. Juan: *Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes*, Colloid and Polymer Science, 285, 855–863 (2007).
- [73] K. Desai, K. Kit, J.J. Li, P.M. Davidson, S. Zivanovic, H. Meyer: *Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications*, Polymer, 50, 3661–3669 (2009).

- [74] K.-H. Jung, M.-W. Huh, W. Meng, J. Yuan, S. H. Hyun, J.-S. Bae, S. M. Hudson, I.-K. Kang: *Preparation and antibacterial activity of PET/chitosan nanofibrous mats using an electrospinning technique*, Journal of Applied Polymer Science, 105, 2816–2823 (2007).
- [75] X. C. Yang, X. N. Chen, H. J. Wang: *Acceleration of osteogenic differentiation of preosteoblastic cells by chitosan containing nanofibrous scaffolds*, Biomacromolecules, 10, 2772–2778 (2009).
- [76] M. P. Prabhakaran, J. R. Venugopal, T. T. Chyan, L. B. Hai, C. K. Chan, A. Y. Lim, S. Ramakrishn: *Electrospun biocomposite nanofibrous scaffolds for neural tissue engineering*, Tissue Engineering Part A, 14, 1787–1797 (2008).
- [77] H. T. Zhang, C. Y. Wu, Y. L. Zhang, C. J. B. White, Y. Xue, H. Nie, L. Zhu: *Elaboration, characterization and study of a novel affinity membrane made from electrospun hybrid chitosan/nylon-6 nanofibers for papain purification*, Journal of Materials Science, 45, 2296–2304 (2010).
- [78] Y. Mohammadi, M. Soleimani, M. Fallahi-Sichani, A. Gazme, V. Haddadi-Asl, E. Arefian, J. Kiani, R. Moradi, A. Atashi, N. Ahmadbeigi: *Nanofibrous poly(ϵ -caprolactone)/poly(vinyl alcohol)/chitosan hybrid scaffolds for bone tissue engineering using mesenchymal stem cells*, The International Journal of Artificial Organs, 30, 204–211 (2007).
- [79] Z. G. Chen, P. W. Wang, B. Wei, F. Z. Cui: *Electrospun collagen–chitosan nanofiber: A biomimetic extracellular matrix for endothelial cell and smooth muscle cell*, Acta Biomaterialia, 6, 372–382 (2010).
- [80] J.-P. Chen, G.-Y. Chang, J.-K. Chen: *Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 313–314, 183–188 (2008).
- [81] K. Shen, Q. L. Hu, L. Chen, J. Shen: *Preparation of chitosan bicomponent nanofibers filled with hydroxyapatite nanoparticles via electrospinning*, Journal of Applied Polymer Science, 115, 2683–2690 (2010).
- [82] D. Z. Yang, Y. Jin, G. P. Ma, X. Chen, F. Lu, J. Nie: *Fabrication and characterization of chitosan/PVA with hydroxyapatite biocomposite nanoscaffolds*, Journal of Applied Polymer Science, 110, 3328–3335 (2008).
- [83] A. Umantsev, Z. Akkerman: *Continuum theory of carbon phases*, Carbon 48 (2010) 8–24.
- [84] P. Niedzielski: *Warstwy węglowe na narzędziach skrawających*, rozprawa habilitacyjna, Zeszyty Naukowe nr. 955, Politechnika Łódzka, Łódź 2005.
- [85] P. Niedzielski: *Wytwarzanie i zastosowanie proszków diamentowych*, Monografie Politechniki Łódzkiej, Łódź 2011.
- [86] S. Lani, C. Ataman, W. Noell, D. Briand, N. de Rooij: *Thermal characterization of polycrystalline cvd diamond thin films*, Procedia Chemistry 1 (2009) 609–613.
- [87] R. Riedel: *Novel ultrahard materials*, Advanced Materials, 6, 7-8, (1994) 549–560.

- [88] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick: *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*, Progress in Polymer Science 36 (2011) 638–670.
- [89] S. Mitura: *Nanokrystaliczny diamentu, synteza, właściwości, zastosowania*, Referat zaproszony, Łódzkie Towarzystwo Naukowe, 1 kwietnia 1999, w: Sprawozdania z Czynności i Posiedzeń Naukowych, T. LIII (1999) 135-174.
- [90] S. Mitura, K. Mitura, P. Niedzielski, P. Louda, V. Danilenko: *Nanocrystalline diamond, its synthesis, properties and applications*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 16 Issue 1-2 May-June 2006.
- [91] Y. Kimura, C. Kaito, K. Hanamoto, M. Sasaki, S. Kimura, T. Nakada, Y. Saito, Y. Nakayama: *Growth process of carbyne crystals by synchrotron irradiation*, Carbon 40, (2002) 1043-1050.
- [92] Si Y, T. Samulski: *Synthesis of water soluble grapheme*, Nano Letters 2008;8:1679–82.
- [93] L. Liao, X. Duan: *Graphene–dielectric integration for graphene transistors*, Materials Science and Engineering R 70 (2010) 354–370.
- [94] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner: *Honey carbon: a review of graphene* Chemical reviews, 2010, 110 (1), 132-145.
- [95] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin: *Production, properties and potential of grapheme*, Carbon 48 (2010) 2127-2150.
- [96] M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase: *Endohedral metal atoms in pristine and functionalized fullerene cages*, Accounts of Chemical Research., 2010, 43 (1), pp 92–102.
- [97] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong: *Noble gas atoms inside fullerenes*, Science 271, 5256 (1996) 1693-1697.
- [98] P. R. Buseck: *Geological fullerenes: review and analysis*, Earth and Planetary Science Letters 203 (2002) 781 – 792.
- [99] F. Liu, L. Meng, S. Zheng: *Density functional studies on a novel double-shell fullerene C₂₀@C₆₀*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 725 (2005) 17–21.
- [100] C.N.R. Rao, R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Sen: *Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures*, Materials Science and Engineering, RI5 95 209-262, 1995.
- [101] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn: *Medicinal applications of fullerenes*, International Journal of Nanomedicine 2007:2(4) 639–649.
- [102] A. Nowacek, L. M. Kosloski, H. E. Gendelman: *Neurodegenerative disorders and nanoformulated drug development*, Nanomedicine (Lond). 2009 July ; 4(5): 541–555.
- [103] M. D. Ganji, H. Yazdani: *Interaction between B-Doped C₆₀ fullerene and glycine amino acid from first-principles simulation*, Chinese Physics Letters. Vol. 27, No. 4 (2010) 043102.

-
- [104] S. Cuia , R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes: *C haracterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing*, Carbon 41 (2003) 797–809.
- [105] M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus: *Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, (2004) 362, 2223–2238.
- [106] E. Zipper: *Niezwykłe własności nanorurek węglowych*, Postepy fizyki tom 57 zeszyt 3 rok 2006.
- [107] J. Szmidt: *Technologie diamentowe, diament w elektronice*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.
- [108] J. Robertson: *Diamond like amorphous carbon*, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129–281.
- [109] W. Jacob and W. Möller: *On the structure of thin hydrocarbon films*, Applied Physics Letters 63, 1771 (1993).
- [110] Instytutu - Fraunhofer Institut Schicht- und Oberflächentechnik: www.carbonfilms.info
- [111] P. Verdonck, P. Braga Caliope, E. Del Moral Hernandez, Ana Neilde R. da Silva: *Plasma etching of electrospun polymeric nanofibres*, Thin Solid Films 515 (2006) 831 – 834.
- [112] Q.F. Wei, W.D. Gao, D.Y. Hou, X.Q. Wang: *Surface modification of polymer nanofibres by plasma treatment*, Applied Surface Science 245 (2005) 16–20.
- [113] Q. F. Wei, Q. Li, X. Wang, F. Huang, W. Gao: *Dynamic water adsorption behaviour of plasma-treated polypropylene nonwovens*, Polymer Testing 25 (2006) 717–722.
- [114] H. Park, K. Y. Lee, S. J. Lee, K. E. Park, W. H. Park: *Plasma-treated poly(lactic-co-glycolic acid) nanofibers for tissue engineering*, Macromolecular Research, Vol. 15, No. 3, pp 238–243 (2007).
- [115] J. Hopkins, J. P. S. Badyal: *Nonequilibrium glow discharge fluorination of polymer surfaces*, Journal of physical chemistry, 1995,99, 4261–4264.
- [116] Y. I. Yoon, H. S. Moon, W. S. Lyoo, T. S. Lee, W. H. Park: *Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment*, Carbohydrate Polymers 75 (2009) 246–250.
- [117] B. Bhushan, Y. C. Jung: *Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity*, Ultramicroscopy 107 (2007) 1033–1041.
- [118] K. Park1, Y. M. Ju, J. S. Son, K.-D. Ahn, D. K. Han: *Surface modification of biodegradable electrospun nanofiber scaffolds and their interaction with fibroblasts*, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, Vol. 18, No. 4, pp. 369–382 (2007).
- [119] S.-I Harada, G. A. Rodan: *Control of osteoblast function and regulation of bone mass*, Nature, Vol 423, 15 may 2003.

-
- [120] W.-J. Li, R. Tuli, X. Huang, P. Laquerriere, R. S. Tuan: *Multilineage differentiation of human mesenchymal stem cells in a three-dimensional nanofibrous scaffold*, Biomaterials 26 (2005) 5158–5166.
- [121] W.-J. Li, J. A. Cooper Jr., R. L. Mauck, R. S. Tuan: *Fabrication and characterization of six electrospun poly(α -hydroxyester)-based fibrous scaffolds for tissue engineering applications*, Acta Biomaterialia 2 (2006) 377–385.
- [122] X. Xin, M. Hussain, J. J. Mao: *Continuing differentiation of human mesenchymal stem cells and induced chondrogenic and osteogenic lineages in electrospun PLGA nanofiber scaffold*, Biomaterials 28 (2007) 316–325.
- [123] K. Ma, C. K. Chan, S. Liao, W. Y. K. Hwang, Q. Feng, S. Ramakrishna: *Electrospun nanofiber scaffolds for rapid and rich capture of bone marrow-derived hematopoietic stem cells*, Biomaterials 29 (2008) 2096–2103.
- [124] Y. Zhang, J. R. Venugopal, A. El-Turki, S. Ramakrishna, B. Su, C. T. Lim: *Electrospun biomimetic nanocomposite nanofibers of hydroxyapatite/chitosan for bone tissue engineering*, Biomaterials 29 (2008) 4314–4322.
- [125] M. V. Jose, V. Thomas, K. T. Johnson, D. R. Dean, E. Nyairo: *Aligned PLGA/HA nanofibrous nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering*, Acta Biomaterialia 5 (2009) 305–315.
- [126] K.-H. Kim, L. Jeong, H.-N. Park, S.-Y. Shin, W.-H. Park, S.-C. Lee, T.-I. Kim: *Biological efficacy of silk fibroin nanofiber membranes for guided bone regeneration*, Journal of Biotechnology 120 (2005) 327–339.
- [127] R. Wilson, J. M. Whitelock, J. F. Bateman: *Proteomics makes progress in cartilage and arthritis research*, Matrix Biology, Volume 28, Issue 3, April 2009, Pages 121–128.
- [128] S. Sell, C. Barnes, M. Smith, M. McClure, P. Madurantakam, J. Grant, M. McManus, G. Bowlin: *Review extracellular matrix regenerated: tissue engineering via electrospun biomimetic nanofibers*, Polymer International, 56:1349–1360 (2007).
- [129] O. H. Kwon, I. S. Lee, Y.-G. Ko, W. Meng, K.-H. Jung, I.-K. Kang, Y. Ito: *Electrospinning of microbial polyester for cell culture*, Biomedical Materials, 2 (2007) S52–S58.
- [130] Y. I. Ba, A. Kalén, O. Risto, O. Wahlström: *Fibroblast proliferation due to exposure to a platelet concentrate in vitro is pH dependent*, Wound Repair and Regeneration vol. 10, no. 5, 2002.
- [131] X. Zhu, W. Cui, X. Li, Y. Jin: *Electrospun fibrous mats with high porosity as potential scaffolds for skin tissue engineering*, Biomacromolecules 2008, 9, 1795–1801.
- [132] H. M. Powell, D. M. Supp, S. T. Boyce: *Influence of electrospun collagen on wound contraction of engineered skin substitutes*, Biomaterials 29 (2008) 834–843.
- [133] A. Łukasiewicz, T. Drewa, S. Molski: *Postępy w inżynierii naczyń krwionośnych*, Polski Merkuriusz Lekarski, 2007, XXIII, 138, 439.

-
- [134] Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, S. Ramakrishna: *Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering*, Biomaterials 26 (2005) 2527–2536.
- [135] X. Zhang, C. B. Baughman, D. L. Kaplan: *In vitro evaluation of electrospun silk fibroin scaffolds for vascular cell growth*, Biomaterials 29 (2008) 2217–2227.
- [136] J. Stitzel, J. Liu, S. J. Lee, M. Komura, J. Berry, S. Soker i inni: *Controlled fabrication of a biological vascular substitute*, Biomaterials 27 (2006) 1088–1094
- [137] B. W. Tillman, S. K. Yazdani, S. J. Lee, R. L. Geary, A. Atala, J. J. Yoo: *The in vivo stability of electrospun polycaprolactone-collagen scaffolds in vascular reconstruction*, Biomaterials 30 (2009) 583–588.
- [138] L. Li, M. W. Frey, T. B. Green: *Modification of air filter media with nylon-6 nanofibers*, Journal of Engineered Fibers and Fabric, vol. 1, Issue 1, 2006
- [139] K. H. Lee, D. J. Kim, B. G. Min, S. H. Lee: *Polymeric nanofiber web-based artificial renal microfluidic chip*, Biomed Microdevices (2007) 9:435–442.
- [140] J. Venugopal, S. Ramakrishna: *Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology*, Applied Biochemistry and Biotechnology Vol. 125, 2005.
- [141] G. H. Kim, H. Yoon: *A direct-electrospinning process by combined electric field and air-blowing system for nanofibrous wound-dressings*, Applied Physics A, 90, 389–394 (2008).
- [142] K. Tiede, M. Hassellöv, E. Breitbarth, Q. Chaudhry, A. B. A. Boxall: *Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles*, Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 503–509.
- [143] K. M. Yun, C. J. Hogan Jr., Y. Matsubayashi, M. Kawabe, F. Iskandar, K. Okuyama: *Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers*, Chemical Engineering Science 62 (2007) 4751 – 4759
- [144] C. S. Ki, E. H. Gang, I. C. Um, Y. H. Park: *Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption*: Journal of Membrane Science 302 (2007) 20–26.
- [145] F. Jian, N. H. Tao, L. Tong, W. X. Gai: *Applications of electrospun nanofibers*, Chinese Science Bulletin, August 2008, vol. 53, no. 15, 2265–2286.
- [146] A. Z. Sadek, C. O. Baker, D. A. Powell, W. Wlodarski, R. B. Kaner, K. K. Zadeh: *Polyaniline Nanofiber based surface acoustic wave gas sensors—effect of nanofiber diameter on H₂ response*: Ieee Sensors Journal, vol. 7, no. 2, 2007.
- [147] P. Nedzielski: *Wytwarzanie warstw nanokrystalicznego diamentu na potrzeby medycyny praca doktorska*, Politechnika Łódzka, Łódź 1998.
- [148] S. Mitura, P. Niedzielski, D. Jachowicz, M. Langer, J. Marciniak, A. Stanishevsky, E. Tochitsky, P. Louda, P. Couvrat, M. Denis, P. Lourdin: *Influence of carbon coatings origin on the properties important for biomedical application*, Diamond and Related Materials, 5 (1996) 1185–1188.

-
- [149] D. Batory, J. Grabarczyk, W. Kaczorowski: *Charakteryzacja właściwości mechanicznych warstw węglowych na UHDPE*, Engineering of Biomaterials, 76, (2008), 20-23, ISSN 1429-7248.
- [150] W. Kaczorowski, D. Batory, P. Niedzielski: *Application of microwave/radio frequency and radio frequency/magnetron sputtering techniques in polyurethane surface modification*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, VOLUME 37 ISSUE 2 December 2009, ISSN 1734-8412.
- [151] L. Muller Guerrini, M. C. Branciforti, T. Canova, R. E. S. Bretasa: *Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights*, Materials Research 12 (2009) 181-190.
- [152] J. Varshosaz, R. Alinagari: *Effect of citric acid as cross-linking agent on insulin loaded chitosan microspheres*, Iranian Polymer Journal 14 (7), 2005, 647-656.
- [153] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier: *A history of scanning electron microscopy developments: "Towards wet-STEM" imaging*, Micron 38 (2007) 390-401.
- [154] L. Dobrzanski, E. Hajduczek: *Mikroskopia świetlna i elektronowa*, WNT, Warszawa 1987.
- [155] E.T. Dutkiewicz: *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa, 1998.
- [156] A. Oleś: *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Warszawa 1998; ISBN 83-204-2271-XWNT.
- [157] A. Cygański, H. Ładzińska-Kulińska: *Instrumentalne metody spektroskopowe, część II Spektrometria Atomowa*, Politechnika Łódzka, Łódź 1994.
- [158] J. Kang, H. Liu, Y.-M. Zheng, J. Qua, J. P. Chen: *Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 344, No.1., 2010, 117-225.
- [159] D. Briggs, J. Grant: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publication, 2003.